

**Axial funktionalisierte Metallophthalocyanine und
-porphyrazine als Funktionsmoleküle
für optoelektronische Anwendungen**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Elisabeth Seikel

aus

Gelnhausen

Marburg/Lahn 2012

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2009 bis Mai 2012 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg in der Arbeitsgruppe und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer angefertigt.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg (Hochschulkennziffer: 1180) als Dissertation angenommen am 05.06.2012.

Erstgutachter: Prof. Dr. Jörg Sundermeyer

Zweitgutachterin: Prof. Dr. Stefanie Dehnen

Tag der mündlichen Prüfung 06.06.2012.

Blau ist die einzige Farbe, bei der ich mich wohl fühle.

Franz Marc

Danksagungen

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Jörg Sundermeyer danke ich für die Möglichkeit, die vorliegende Arbeit in seinem Arbeitskreis anzufertigen. Die spannende Aufgabenstellung, die Freiheit, eigene Ideen umsetzen zu können, sowie die wertvollen Ratschläge und Anregungen führten während der Zeit meiner Dissertation zu einer durchweg angenehmen Arbeitsatmosphäre.

Frau Prof. Dr. Stefanie Dehnen danke ich herzlich für die Bereitschaft, das Amt der Zweitgutachterin zu übernehmen. Des Weiteren bedanke ich mich bei den Herren Prof. Dr. Norbert Hampp und Prof. Dr. Ulrich Koert, die sich als Prüfer zur Verfügung gestellt haben.

Für die interessante und ergiebige Zusammenarbeit bedanke ich mich bei Prof. Dr. Derck Schlettwein und Dipl. Phys. Max Beu von der Justus-Liebig-Universität in Gießen. Durch die anwendungsbezogenen Experimente wurde meine Arbeit sehr bereichert, und der persönliche Kontakt war immer sowohl produktiv als auch angenehm.

Dr. Ingmar Bruder von der Firma BASF danke ich für die freundliche Bereitstellung von TiO_2 -Substraten sowie die Analyse der hergestellten Farbstoffsolarzellen.

Allen Serviceabteilungen des Fachbereichs danke ich für die hervorragende Arbeit und den reibungslosen Ablauf der Routineanalytik. Insbesondere danke ich den Mitarbeitern der Abteilung für Massenspektrometrie, Dr. Uwe Linne, Jan Bamberger und Natalia Fritzler, für ihr Engagement bei der Vermessung meiner nicht immer einfach analysierbaren Proben. Dem Team der Kristallstrukturabteilung (Dr. Klaus Harms, Gertraud Geiseler, Michael Marsch und Radostan Riedel) danke ich für die Vermessung der meist kleinen Kristalle. Mein besonderer Dank gilt Dr. Benjamin Oelkers für seinen kompetenten Einsatz bei Lösen der Strukturen. Dr. Olaf Burghaus gebührt mein Dank für die Durchführung der EPR-Messungen, deren Auswertung und die zahlreichen Diskussionen, welche mir die EPR-Spektroskopie näher gebracht haben.

Ich bedanke mich herzlich bei Dipl. Chem. Johannes Ahrens aus dem AK Bröring der Technischen Universität Braunschweig für die Messung der Fluoreszenzquantenausbeute, die interessanten Gespräche und den netten Besuch in Braunschweig. Privatdozent Dr. Sangam Chatterjee und Dipl. Phys. Nils Rosemann aus dem Fachbereich Physik danke ich für die Zusammenarbeit auf dem Gebiet der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie und hoffe, dass die Zusammenarbeit der Arbeitsgruppen auch in Zukunft weiter besteht.

Julius Kögel und Paul Kübler danke ich ausdrücklich für Ihren Einsatz beim Korrekturlesen, wodurch meiner Arbeit der Feinschliff verliehen wurde. Ein dickes Dankeschön geht auch an Jolle und Jochen, die ebenfalls beim Korrekturlesen geholfen haben.

Ich danke an dieser Stelle auch allen Studenten, deren Einsatz zum Erfolg meiner Arbeit beigetragen hat. Insbesondere danke ich den Vertiefungspraktikanten Pascal Scholder, Yingjun Zhu, Bastian Weinert, Jennifer Mathis, Kathrin Wähler, Sandra Gebhardt und Pascal Evers sowie B. Sc. Marius Hoffmann.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des AK 44 danke ich für die tolle Atmosphäre während und außerhalb der Arbeitszeit. Ob im Labor, beim Grillen oder Fußballspielen: Ihr habt dafür gesorgt, dass ich die vergangenen Jahre immer in bester Erinnerung behalten werde. Bei meiner Lieblingslabornachbarin und Freundin Noa bedanke ich mich außerdem für die vielen schönen Momente im Labor und nach Feierabend. Ganz besonders bedanke ich mich bei Irene Barth, die sich um viel mehr als die Versorgung mit Glasgeräten und Lösungsmitteln gekümmert hat.

Zu guter Letzt danke ich meiner Familie, die mich während meines gesamten Studiums immer unterstützt hat. Und natürlich Jolle – danke für die wunderbaren letzten Jahre!

Erklärung

Ich erkläre, dass eine Promotion noch an keiner anderen Hochschule als der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, versucht wurde.

Ich versichere, dass ich die vorgelegte Dissertation mit dem Titel

Axial funktionalisierte Metallophthalocyanine und -porphyrazine als Funktionsmoleküle für optoelektronische Anwendungen

selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt und alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet habe.

Diese Dissertation wurde in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuches oder zu anderen Prüfungszwecken eingereicht.

Marburg, den _____

Unterschrift

Bereits veröffentlichte Teile dieser Arbeit

Artikel in wissenschaftlichen Zeitschriften

1. E. Seikel, B. Oelkers, J. Sundermeyer, *Axial Functionalization of Sterically Hindered Titanium Phthalocyanines*, Inorg. Chem. 2011, **51**, 2709-2717.
2. E. Seikel, M. Grau, R. Käsmarker, B. Oelkers, J. Sundermeyer, *Synthesis and crystal structure of novel, soluble titanyl phthalocyanines*, Inorg. Chim. Acta 2011, **374**, 119-126.
3. W. Darwish, E. Seikel, R. Käsmarker, K. Harms, J. Sundermeyer, *Synthesis and X-ray crystal structures of imido and ureato derivatives of titanium(IV) phthalocyanine and their application in the catalytic formation of carbodiimides by metathesis from isocyanates*, Dalton Trans. 2011, **40**, 1787-1794.
4. W. Darwish, E. Seikel, K. Harms, O. Burghaus, J. Sundermeyer, *Synthetic, spectroscopic, and structural studies on organoimido molybdenum, tungsten, and rhenium phthalocyanines*, Dalton Trans. 2011, **40**, 1183-1188.
5. E. Seikel, B. Oelkers, O. Burghaus, J. Sundermeyer, *Molybdenum(V) imido phthalocyanines and pyrazinoporphyrazines: Crystal structure, UV/Vis- and ESR-spectroscopic studies*, in Vorbereitung.

Poster

6. E. Seikel, B. Oelkers, J. Sundermeyer, *Synthesis of Soluble Alkyl Substituted Phthalocyanines and Tetrapyrazinoporphyrazines*, 7. Koordinationschemietreffen in Stuttgart (03/2011).
7. E. Seikel, W. Darwish, J. Sundermeyer, *Synthesis and Application of Axially Substituted Phthalocyanines*, Materialforschungstag Mittelhessen in Marburg (07/2010).
8. E. Seikel, W. Darwish, M. Grau, R. Käsmarker, M. Khusniyarov, J. Sundermeyer, *Synthetic Challenges Towards New Phthalocyanine Materials*, 6. Koordinationschemietreffen in Mainz (02/2010).

9. E. Seikel, W. Darwish, M. Grau, R. Käsmarker, M. Khusniyarov, J. Sundermeyer
Synthetic Challenges Towards New Phthalocyanine Materials, Materialforschungstag
Mittelhessen in Gießen (09/2009).

Vortrag

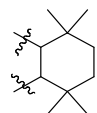
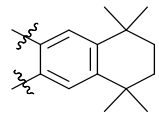
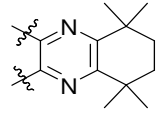
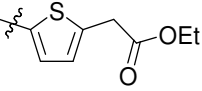
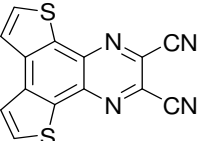
10. *Axial funktionalisierte Titanphthalocyanine und -pyrazinoporphyrine –
Funktionsmoleküle für optoelektronische Anwendungen,* 8.
Koordinationschemietreffen in Dortmund (02/2012).

Verzeichnis der Verbindungen

Für literaturbekannte Verbindungen ist die entsprechende Referenz angegeben. Alle weiteren Verbindungen wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmalig hergestellt. Durch Röntgendiffraktometrie strukturell charakterisierte Verbindungen sind mit * gekennzeichnet. Käuflich erworbene Verbindungen sind mit € markiert. Es sind jeweils die in der Arbeit verwendete Nummer der Verbindung sowie die abgekürzte Bezeichnung der Verbindung angegeben.

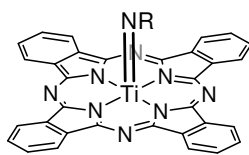
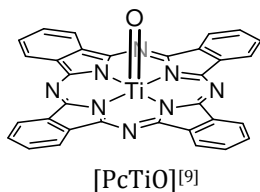
In den Kurzbezeichnungen der Verbindungen sind folgende Abkürzungen und Symbole verwendet: Pc (**P**hthalocyanin), Pz (**P**orphyrazin), Ppz (Tetra**p**yrazin**p**orphyr**a**zin), Spc (**S**ub**p**hthalocyanin), Sppz (**S**ub**p**yrazin**p**orphyr**a**zin), PN (**P**hthal**o**nitril), Pyz (**P**yr**a**zin), PyzDN (**P**yr**a**z**i**n**d**itril).

Weitere verwendete Abkürzungen und Bezeichnungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

#	anellierter 2,2,5,5-Tetramethylcyclohexenring	
T#	anelliertes Tetramethyltetralinsystem	
Q#	anelliertes Tetramethyltetrahydroquinoxalinsystem	
TOEt	Thiophen-2-yl-essigsäureethylester	
DtcDN	Dithienochinoxalin-1,2-dinitril	

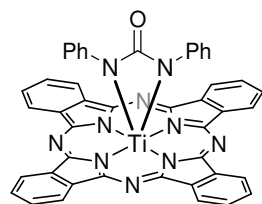
Die für unsymmetrische Porphyrazine verwendete Bezeichnung setzt sich wie folgt zusammen: $[X_nY_mPzM]$, wobei X und Y die am Porphyrazin anellierten, substituierten Aromaten bezeichnen, n und m die Anzahl dieser Aromaten darstellen und M dem Zentralmetall entspricht.

Komplexe des unsubstituierten Liganden Pc

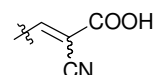
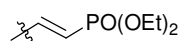
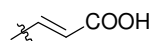
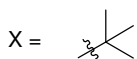
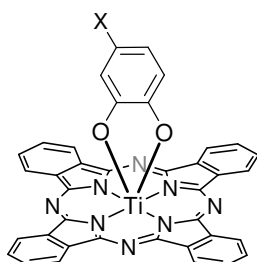


R = *t*Bu: [PcTi(N*t*Bu)]^[10]

R = Mes: [PcTi(NMes)]^[10]



[PcTi(PhN(CO)NPh)]^[11]



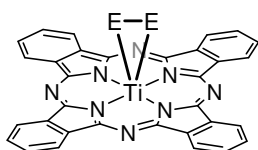
[PcTi(Cat^{xxi})] X = C₄H₉: [PcTi(4-*tert*butylcatechol)]^[12]

[PcTi(Cat^{xxii})] X = COOH: [PcTi(4-carbonsäurecatechol)]^[12]

[PcTi(Cat^{xxiii})] X = (C₂H₂)COOH: [PcTi(4-(*E*)-vinyl-2-carbonsäure)catechol]

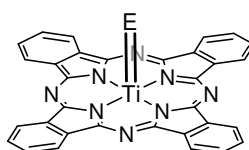
[PcTi(Cat^{xxiv})] X = (C₂H)(COOH)(CN): [PcTi(4-((*E*/*Z*)-vinyl-2-cyano-2-carbonsäure)catechol)]

[PcTi(Cat^{xxv})] X = (C₂H₂)PO(OEt)₂: [PcTi(4-(diethyl-(*E*)-vinyl-2-phosphonato)catechol)]



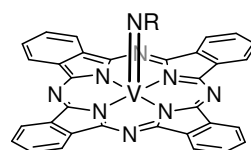
E = S: [PcTi(S₂)]^[11]

E = Se: [PcTi(Se₂)]



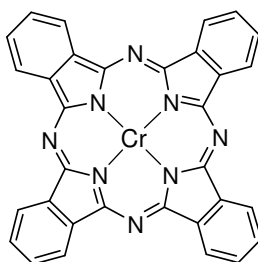
E = S: [PcTiS]^[11]

E = Se: [PcTiSe]



R = *t*Bu: [PcV(N*t*Bu)]

R = Dip: [PcV(NDip)]

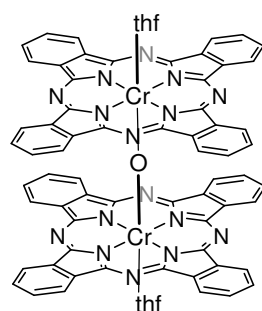


[PcCr]^[13]

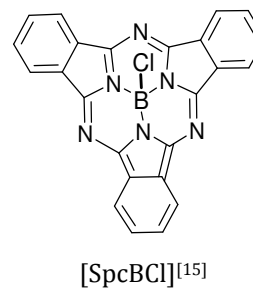
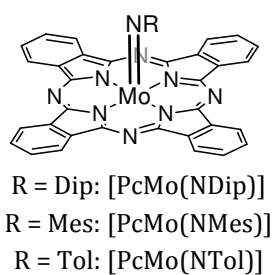
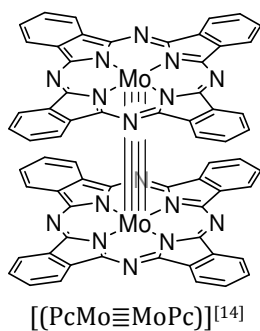


R = Dip: [PcCr(NDip)]

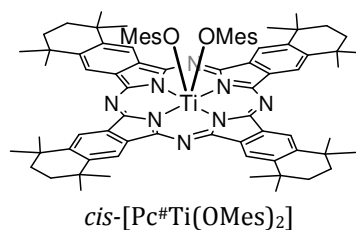
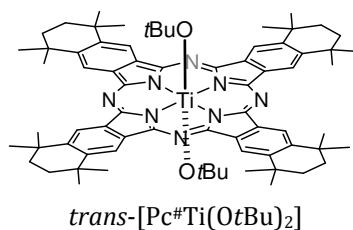
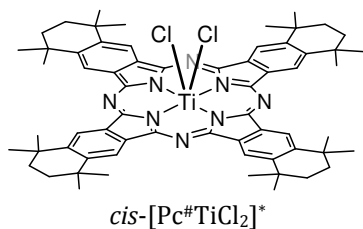
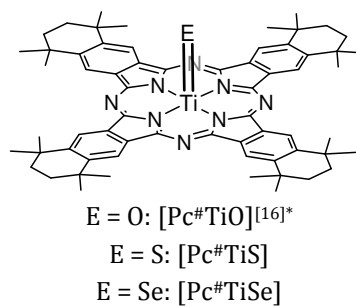
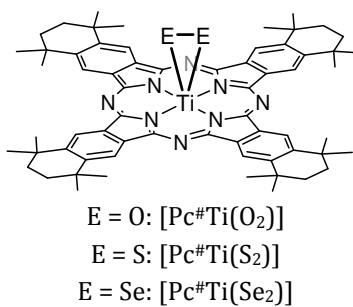
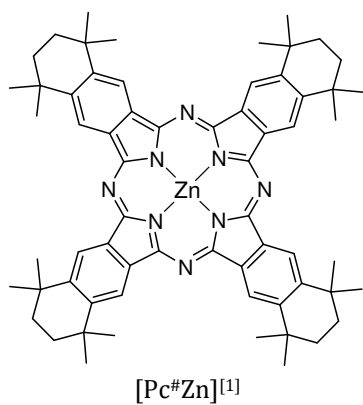
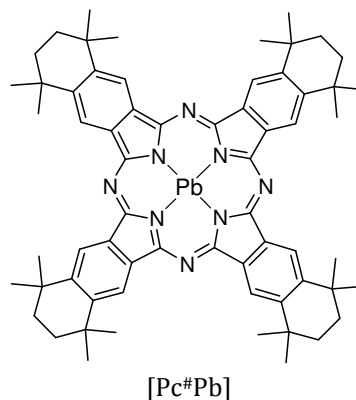
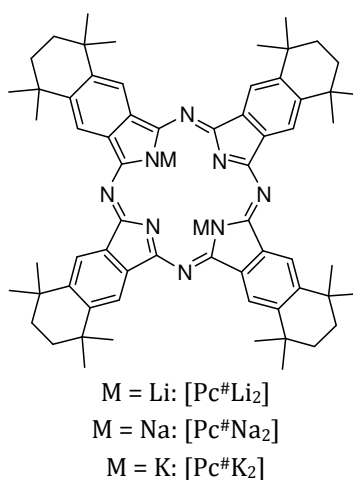
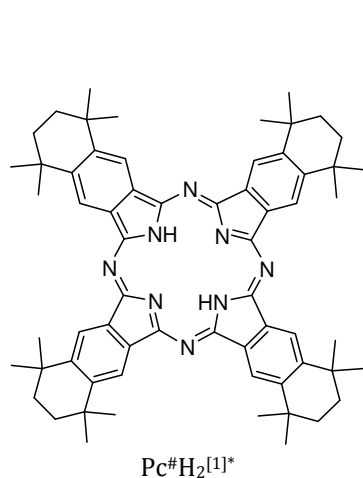
R = Tol: [PcCr(NTol)]

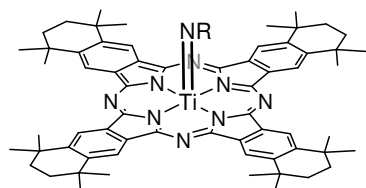


[(thf)PcCr-μ-O-CrPc(thf)]*



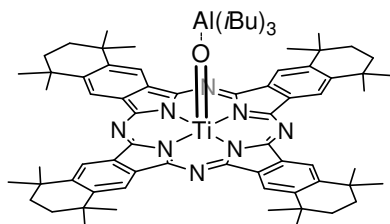
Verbindungen des Liganden Pc[#]



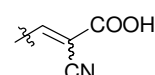
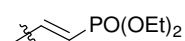
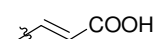
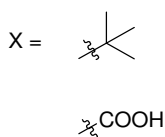
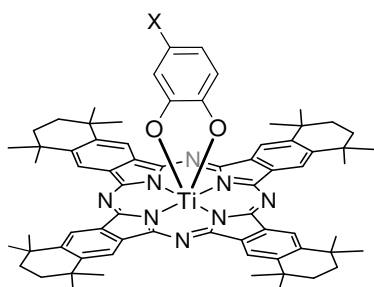


R = *t*Bu: [Pc[#]Ti(N*t*Bu)]

R = Mes: [Pc[#]Ti(NMes)]



[Pc[#]TiO·Al*i*Bu₃]



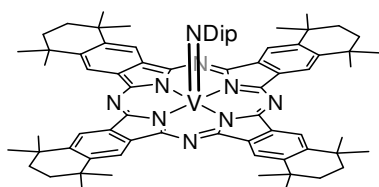
[Pc[#]Ti(Cat^{xxi})] X = C₄H₉: [Pc[#]Ti(4-*tert*butylcatechol)]

[Pc[#]Ti(Cat^{xxii})] X = COOH: [Pc[#]Ti(4-carbonsäurecatechol)]

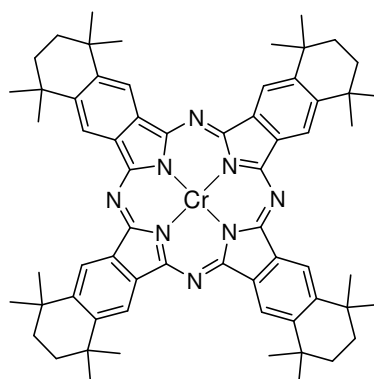
[Pc[#]Ti(Cat^{xxiii})] X = (C₂H₂)COOH: [Pc[#]Ti(4-(*E*)-vinyl-2-carbonsäure)catechol]

[Pc[#]Ti(Cat^{xxiv})] X = (C₂H)(COOH)(CN): [Pc[#]Ti(4-((*E*/*Z*)-vinyl-2-cyano-2-carbonsäure)catechol)]

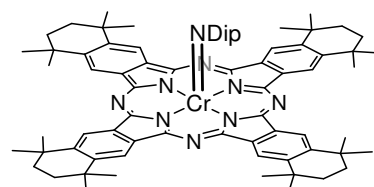
[Pc[#]Ti(Cat^{xxv})] X = (C₂H₂)PO(OEt)₂: [Pc[#]Ti(4-(diethyl-(*E*)-vinyl-2-phosphonato)catechol)]



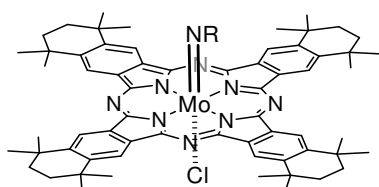
[Pc[#]V(NDip)]



[Pc[#]Cr]

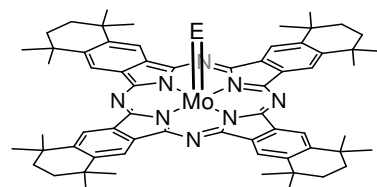


[Pc[#]Cr(NDip)]



R = *t*Bu: [Pc[#]Mo(N*t*Bu)Cl]

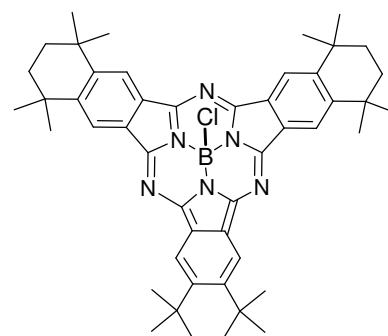
R = Mes: [Pc[#]Mo(NMes)Cl]*



E = O: [Pc[#]MoO]*

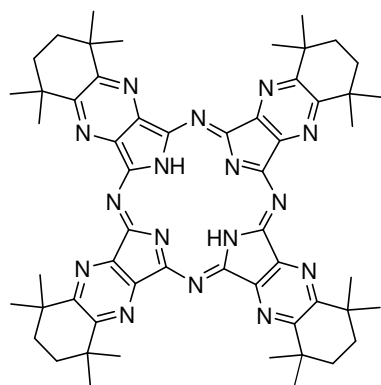
E = *Nt*Bu: [Pc[#]Mo(N*t*Bu)]

E = NMes = [Pc[#]Mo(NMes)]

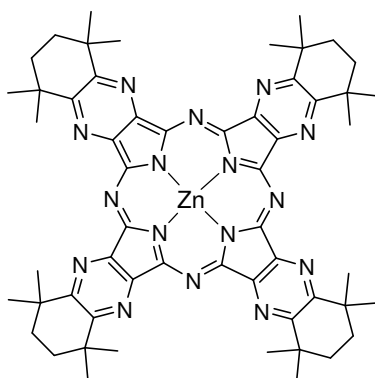


[Sp^c#BCl]

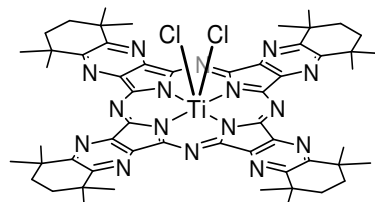
Verbindungen des Liganden Ppz#



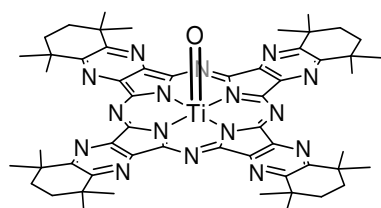
Ppz#H₂



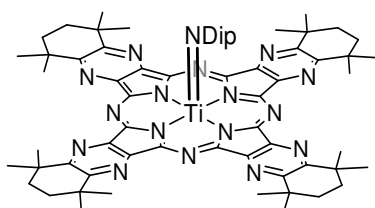
[Ppz#Zn]



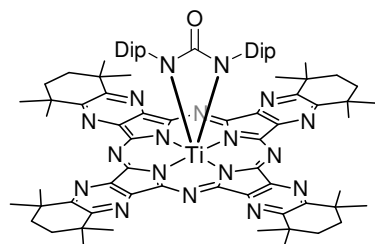
[Ppz#TiCl₂]



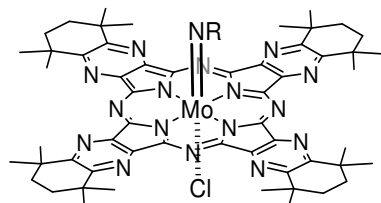
[Ppz#TiO]



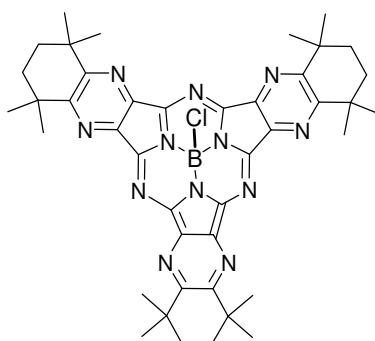
[Ppz#Ti(NDip)]



[Ppz#Ti(DipN(CO)NDip)]

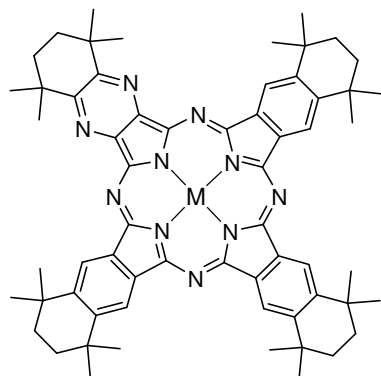


R = *t*Bu: [Ppz#Mo(*Nt*Bu)Cl]
R = Mes: [Ppz#Mo(NMes)Cl]

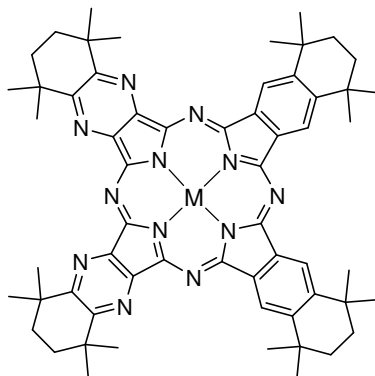


[Sppz#BCl]*

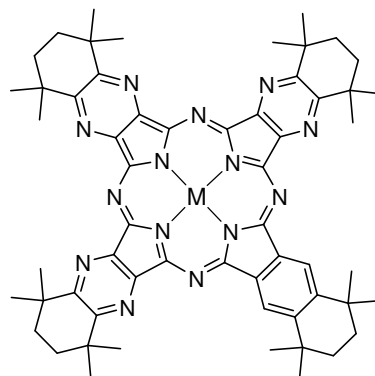
Unsymmetrische Porphyrazine



M = H₂: Q^{#1}T^{#3}PzH₂
M = Zn: [Q^{#1}T^{#3}PzZn]



M = H₂: Q^{#2}T^{#2}PzH₂
M = Zn: [Q^{#2}T^{#2}PzZn]



M = H₂: Q^{#3}T^{#1}PzH₂
M = Zn: [Q^{#3}T^{#1}PzZn]

Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetyl
Ad	Adamantyl
APCI	<i>atmospheric pressure chemical ionization</i>
äq	äquatorial
Ar	Aryl
ax	axial
Bn	Benzyl
<i>n</i> BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
Cat	Catechol
CD	<i>compact disc</i>
CNP	1-Chlornaphthalin
CTO	<i>conducting tin oxide</i>
DAMN	Diaminomaleonitril
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
Dip	2,6-Diisopropylphenyl
DME	Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSSC	<i>dye sensitized solar cell</i>
DtcDN ^{OE} t	Ethylacetylsubstituiertes Dithienochinoxalindinitril
EI	Elektronenstoßionisation
EPR	<i>electron paramagnetic resonance</i>
eq	Äquivalent(e)
ESI	Elektrosprayionisation
exc	<i>excess</i>
FF	<i>fill factor</i>
FTO	Fluordotiertes Zinnoxid
h	Stunde(n)
HMDS	Hexamethyldisilylamid
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
HRMS	<i>high resolution mass spectrometry</i>
IR	Infrarot

I _{sc}	Kurzschlussstrom
ITO	Indiumzinnoxid
L	Ligand, Neutralligand
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
M	Metall
M ⁺ , M ⁻	Molekülion
MALDI-TOF	<i>matrix-assisted laser desorption/ionization time of flight</i>
MAO	Methylalumoxan
Mes	Mesityl, 2,4,6-Trimethylphenyl
MS	Massenspektrometrie
N _{Iso}	Isoindolin-Stickstoffatom
NLO	Nichtlineare Optik
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
OL	Optische Limiter
Pc	Phthalocyaninligand
Pc [#]	Tetramethylcyclohexylsubstituierter Phthalocyaninligand
PDT	Photodynamische Therapie
PE	Polyethylen
Ph	Phenyl
pK _s	Negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante
PN	Phthalonitril
PN [#]	Tetramethylcyclohexylsubstituiertes Phthalonitril
Por	Porphyrinligand
ppm	<i>parts per million</i>
Ppz [#]	Tetramethylcyclohexylsubstituierter Pyrazinoporphyrinligand
Py	Pyridin
Pyz	Pyrazin
PyzDN [#]	Tetramethylcyclohexylsubstituiertes Pyrazindinitril
PyzDN ^{TOEt}	Thiophensubstituiertes Pyrazindinitril
Pz	Porphyrinligand
Q [#]	Tetramethyltetrahydroquinoxalin
R	Alkylgruppe, auch H
R.T.	Raumtemperatur
Spc	Subphthalocyanin
Spc [#]	Tetramethylcyclohexylsubstituiertes Subphthalocyanin
Sppz [#]	Tetramethylcyclohexylsubstituiertes Subpyrazinoporphyrin
T [#]	Tetramethyltetralin
Tf	Triflat, Trifluormethansulfonyl
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran

TMS	Trimethylsilyl
Tol	Tolyl
Ts	Tosyl, <i>p</i> -Toluolsulfonyl,
UV/Vis	Ultraviolettes und sichtbares Licht
V _{OC}	Leerlaufspannung
X	Anionischer Ligand

Formatierungskonventionen

[1], [2-3] Literaturverweise

KAPITÄLCHEN Personen und Firmen

Kursiv Fremdsprachige Begriffe

thf, THF Lösungsmittel werden durch Großbuchstaben abgekürzt, koordinierte Lösungsmittel durch Kleinbuchstaben

 In vielen Abbildungen werden makrozyklische Phthalocyanin- oder Porphyrizinliganden durch Ellipsen dargestellt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Phthalocyanine	2
1.1.1	Synthese von Phthalocyaninen	2
1.1.2	Strukturvariationen von Phthalocyaninen	4
1.1.3	Symmetrische und unsymmetrische Substitution der Makrozyklen	5
1.1.4	Eigenschaften	8
1.1.5	Anordnungen im Festkörper	10
1.2	Pyrazinoporphyrazine	13
1.2.1	Unsymmetrische Porphyrazine	14
1.3	Axial funktionalisierte Phthalocyanine	15
1.3.1	Komplexe des Titans	16
1.3.2	Komplexe des Vanadiums	18
1.3.3	Komplexe des Chroms	19
1.3.4	Komplexe des Molybdäns	20
1.4	Anwendungsgebiete von Phthalocyaninen und Pyrazinoporphyrazinen ...	21
1.4.1	Photosensibilisatoren in der PDT	22
1.4.2	Nichtlineare Optik und optische Limiter	22
1.4.3	Phthalocyanine als optische Halbleitermaterialien	23
1.5	Anwendung in Farbstoffsolarzellen	25
1.5.1	Heterojunction Solar Cells	26
1.5.2	Funktionsweise der GRÄTZEL-Zelle	26
1.5.3	Farbstoffe in DSSCs	29
2	Ergebnisse und Diskussion	33
2.1	Organische Vorläufer	33
2.1.1	Synthesen von PN [#] , PyzDN [#] und PyzDN ^{TOEt}	33
2.1.2	Versuche zur Zyklisierung von PyzDN ^{TOEt}	40
2.2	Axial funktionalisierte Pc- und Ppz-Metallkomplexe	44
2.2.1	Komplexe des Titans	45
2.2.1.1	<i>Oxidokomplexe</i>	<i>45</i>
2.2.1.2	<i>Dichloridokomplexe</i>	<i>51</i>
2.2.1.3	<i>Titanphthalocyanine als Katalysatoren in der Ethenpolymerisation</i>	<i>53</i>
2.2.1.4	<i>Imidokomplexe des Pc[#]-Liganden</i>	<i>54</i>
2.2.1.5	<i>Reaktivität von [Pc[#]Ti(NMes)] in Atomgruppentransferreaktionen</i>	<i>56</i>
2.2.1.6	<i>Imido- und Ureatokomplexe des Ppz[#]-Liganden</i>	<i>57</i>
2.2.1.7	<i>Alkoxido- und Aryloxidokomplexe</i>	<i>59</i>
2.2.1.8	<i>Höhere Homologe von Oxido- und Peroxidokomplexen</i>	<i>61</i>

2.2.1.9	<i>Titanocatecholatokomplexe</i>	66
2.2.1.10	<i>Lewis-Säureaddukte von [Pc[#]TiO]</i>	70
2.2.1.11	<i>Weitere Versuche zur Darstellung axial funktionalisierter Pc[#]Ti-Komplexe</i>	72
2.2.2	<i>Komplexe des Vanadiums</i>	74
2.2.3	<i>Komplexe des Chroms</i>	77
2.2.3.1	<i>Chromimidophthalocyanine</i>	77
2.2.3.2	<i>μ-Oxidoverbrückte Dimere</i>	79
2.2.3.3	<i>Lösliche Komplexe von Cr(III) und Co(III)</i>	82
2.2.4	<i>Komplexe des Molybdäns</i>	84
2.2.4.1	<i>Imidokomplexe von Mo(IV)</i>	85
2.2.4.2	<i>Synthese von Mo(V)-Imidokomplexen</i>	89
2.2.4.3	<i>Reduktion von Mo(V)-Imidokomplexen</i>	98
2.2.4.4	<i>Unerwartete Ligandoxidation an [PcMo(NtBu)]</i>	102
2.3	Symmetrische und unsymmetrische Liganden und Zinkkomplexe	105
2.3.1	<i>Synthese, Eigenschaften und Struktur von Pc[#]H₂ und Ppz[#]H₂</i>	106
2.3.1.1	<i>Kristallstruktur von Pc[#]H₂</i>	108
2.3.1.2	<i>Alternative Methode zur Darstellung von Pc[#]H₂</i>	110
2.3.2	<i>[Pc[#]Zn] und [Ppz[#]Zn]</i>	111
2.3.3	<i>Borsubphthalocyanine und Borsubpyrazinoporphyrazine</i>	112
2.3.4	<i>Synthese und Eigenschaften von unsymmetrischen Hybridporphyrainen</i>	117
2.3.4.1	<i>Synthese von Q[#]₃T[#]₁PzH₂ und [Q[#]₃T[#]₁PzZn] durch Ringerweiterung an [Sppz[#]BCl]</i>	117
2.3.4.2	<i>Darstellung von Hybridporphyrainen durch Cozyklisierung</i>	118
2.3.4.3	<i>Spektroskopische Eigenschaften der Hybridporphyrazine</i>	120
2.3.4.4	<i>Bildungsmechanismus von C_{2v}-Q[#]₂T[#]₂PzH₂</i>	123
2.4	Fluoreszenzeigenschaften	125
2.4.1	<i>Fluoreszenz der Verbindungen in Lösung</i>	126
2.4.2	<i>Lebensdauer der angeregten Zustände im Festkörper</i>	129
2.5	Anwendung der neuen Komplexe in Farbstoffsolarzellen	131
2.5.1	<i>Direkte Anbindung des Metallzentrums an das halbleitende Oxid</i>	131
2.5.2	<i>Anbindung von Titanphthalocyaninen über axiale Ankergruppen</i>	132
2.5.2.1	<i>Anbindung von Ankergruppen an TiO₂ (Anatas)</i>	132
2.5.2.2	<i>Anbindung von Pc- und Pc[#]-Titanocatecholaten an TiO₂</i>	134
2.5.2.3	<i>Anbindung von Pc- und Pc[#]-Titanocatecholaten an ZnO</i>	137
3	Zusammenfassung	143
4	Summary	151
5	Experimenteller Teil	159
5.1	Allgemeine Arbeitstechniken	159
5.1.1	<i>Lösungsmittel, Reagenzien und Ausgangsverbindungen</i>	159
5.1.2	<i>Chromatographie</i>	160
5.1.3	<i>Herstellung der DSSCs</i>	160
5.2	Analytische Methoden	160
5.2.1	<i>Elementaranalysen</i>	160

5.2.2	NMR-Spektroskopie	160
5.2.3	IR-Spektroskopie	161
5.2.4	UV/Vis-Spektroskopie	161
5.2.5	Fluoreszenzspektroskopie	162
5.2.6	EPR-Spektroskopie	162
5.2.7	Massenspektrometrie	162
5.3	Modifizierte Literaturvorschriften	163
5.3.1	Synthese von α , α , α' , α' -Tetramethyladipinsäure XII ^[2]	163
5.3.2	Synthese von α , α , α' , α' -Tetramethyladipinsäurediethylester XIII ^[3]	163
5.3.3	Synthese von 3,3,6,6-Tetramethyl-1,2-bis(trimethylsiloxy)cyclohexen XIV ^[3]	164
5.3.4	Darstellung von 3,3,6,6-Tetramethylcyclohexan-1,2-dion XV ^[3]	164
5.3.5	Synthese von [Ethyl-2-(5-{2-[5-(2-ethoxy-2-oxoethyl)thiophen-2-yl]-2-oxoacetyl}thiophen-2-yl)acetat] XVIII ^[4]	165
5.3.6	Synthese von (<i>E</i>)-2-(3,4-Dihydroxyphenyl)-vinylphosphonsäure XXVI	166
5.3.7	Synthese von [PcTi(Cat ^{XXI})] ^[12]	166
5.3.8	Synthese von [PcTi(Cat ^{XXII})] ^[12]	167
5.3.9	Synthese von [PcCr] ^[13]	167
5.3.10	Synthese von [PcMoO] ^[14]	168
5.3.11	Synthese von [PcMo \equiv MoPc]	168
5.3.12	Synthese von [SpcBCl] ^[15]	169
5.3.13	Synthese von [Pc [#] Co] ^[1]	170
5.3.14	Synthese von [Pc [#] Zn] ^[1]	170
5.4	Organische Vorläufer	171
5.4.1	Synthese von 5,5,8,8-Tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-1 <i>H</i> -benzo[f]isoindol-1,3(2 <i>H</i>)-diimin X	171
5.4.2	Synthese von 5,5,8,8-Tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydrochinoxalin-2,3-carbodinitril PyzDN [#] XVI	171
5.4.3	Synthese von 5,5,8,8-Tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-1 <i>H</i> -pyrrolo[3,4- <i>b</i>]chinoxalin-1,3(2 <i>H</i>)-diimin XVII	172
5.4.4	Synthese von PyzDN ^{TOEt} XIX	173
5.4.5	Synthese von DtcDN ^{OEt} XX	174
5.5	Komplexe des unsubstituierten Liganden Pc	175
5.5.1	Synthese von [PcTi(S ₂)]	175
5.5.2	Synthese von [PcTiS]	175
5.5.3	Synthese von [PcTi(Se ₂)]	176
5.5.4	Synthese von [PcTiSe]	176
5.5.5	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von PcTi-Catecholaten (AAV 1)	176
5.5.6	Synthese von [PcTi(Cat ^{XXIII})] ^[8]	177
5.5.7	Synthese von [PcTi(Cat ^{XXIV})]	177
5.5.8	Synthese von [PcTi(Cat ^{XXV})]	178
5.5.9	Synthese von [PcTi(Cat ^{XXVI})]	179
5.5.10	Versuche zur Synthese von [PcTi(Cat ^{XXVII})] ^[8]	179
5.5.11	Versuche zur Synthese von [PcTi(Phenylphosphonat)]	180
5.5.12	Versuch zur Synthese von [PcTi(4-phenylenphosphonsäure-1-phosphonat)]	180
5.5.13	Synthese von [PcV(<i>Nt</i> Bu)]	180
5.5.14	Synthese von [PcV(NDip)]	181

5.5.15	Synthese von [PcCr(NDip)]	181
5.5.16	Synthese von [PcCr(NTol)]	182
5.5.17	Versuch zur gezielten Synthese von [(thf)PcCr- μ -O-CrPc(thf)]	183
5.5.18	Synthese von [PcMo(NDip)]	183
5.5.19	Synthese von [PcMo(NMes)]	183
5.5.20	Synthese von [PcMo(NTol)]	184
5.5.21	Versuch der Synthese von [PcMo(NAd)]	185
5.5.22	Versuch zur Synthese von [PcMo(PhCCPh)]	185
5.5.23	Versuche zur Synthese von [PcMoS]	185
5.6	Verbindungen des Liganden Pc[#]	186
5.6.1	Synthese von Pc [#] H ₂	186
5.6.2	Synthese von [Pc [#] Li ₂]	186
5.6.3	Synthese von [Pc [#] Na ₂]	187
5.6.4	Synthese von [Pc [#] K ₂]	187
5.6.5	Synthese von [Pc [#] Pb]	188
5.6.6	Synthese von [Pc [#] TiO]	189
5.6.7	Synthese von [Pc [#] Ti(O ₂)]	189
5.6.8	Synthese von <i>cis</i> -[Pc [#] TiCl ₂]	190
5.6.9	Synthese von [Pc [#] Ti(NtBu)]	191
5.6.10	Synthese von [Pc [#] Ti(NMes)]	192
5.6.11	Synthese von <i>trans</i> -[Pc [#] Ti(OtBu) ₂]	192
5.6.12	Synthese von <i>cis</i> -[Pc [#] Ti(OMes) ₂]	193
5.6.13	Umsetzungen von [Pc [#] TiCl ₂] mit weiteren Alkali- und Erdalkalimetallbasen	194
5.6.14	Synthese von [Pc [#] Ti(S ₂)]	194
5.6.15	Synthese von [Pc [#] TiS]	195
5.6.16	Synthese von [Pc [#] Ti(Se ₂)]	196
5.6.17	Synthese von [Pc [#] TiSe]	196
5.6.18	Versuche zur Synthese von [Pc [#] Ti(PhCCPh)]	197
5.6.19	Versuch zur Synthese von [Pc [#] Ti(CCCO ₂ Me)]	198
5.6.20	Synthese von [Pc [#] TiO·Al(<i>i</i> Bu) ₃]	198
5.6.21	Synthese von [Pc [#] TiO·(Cl ₂ Al(CH ₂ AlCl ₂)]	199
5.6.22	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Pc [#] Ti-Catecholaten (AAV 2)	200
5.6.23	Synthese von [Pc [#] Ti(Cat ^{XXI})] ^[8]	200
5.6.24	Synthese von [Pc [#] Ti(Cat ^{XXII})]	201
5.6.25	Synthese von [Pc [#] Ti(Cat ^{XXIII})] ^[8]	201
5.6.26	Synthese von [Pc [#] Ti(Cat ^{XXIV})]	202
5.6.27	Synthese von [Pc [#] Ti(Cat ^{XXV})]	203
5.6.28	Versuch zur Synthese von [Pc [#] Ti(Cat ^{XXVII})] ^[8]	204
5.6.29	Versuch zur Synthese von [Pc [#] Ti(4-phenylenphosphonsäure-1- phosphonat)]	204
5.6.30	Versuch zur Synthese von [Pc [#] V(NDip)] aus [Pc [#] Li ₂]	204
5.6.31	Versuche zur Synthese von [Pc [#] CrCl]	205
5.6.32	Synthese von [Pc [#] Cr]	205
5.6.33	Synthese von [Pc [#] Cr(NDip)]	206
5.6.34	Versuch zur Synthese von [Pc [#] CrX] und [Pc [#] CoX] / Darstellung von [Pc [#] CrX ₂] und [Pc [#] CoX ₂]	206
5.6.35	Versuch zur Synthese von [Pc [#] MoO]	207
5.6.36	Synthese von [Pc [#] Mo(NtBu)Cl]	207

5.6.37	Synthese von $[\text{Pc}^{\#}\text{Mo}(\text{NMes})\text{Cl}]$	208
5.6.38	Synthese von $[\text{Pc}^{\#}\text{Mo}(\text{NtBu})]$	208
5.6.39	Synthese von $[\text{Pc}^{\#}\text{Mo}(\text{NMes})]$	209
5.6.40	Synthese von $[\text{Pc}^{\#}\text{MoO}]$	209
5.6.41	Synthese von $[\text{Spc}^{\#}\text{BCl}]$	209
5.7	Verbindungen des Liganden Ppz[#]	211
5.7.1	Synthese von $[\text{Ppz}^{\#}\text{H}_2]$	211
5.7.2	Synthese von $[\text{Ppz}^{\#}\text{TiCl}_2]$	212
5.7.3	Synthese von $[\text{Ppz}^{\#}\text{TiO}]$	212
5.7.4	Versuch zur Synthese von $[\text{Ppz}^{\#}\text{Ti}(\text{NtBu})]$	213
5.7.5	Synthese von $[\text{Ppz}^{\#}\text{Ti}(\text{NDip})]$ und $[\text{Ppz}^{\#}\text{Ti}(\text{DipN}(\text{CO})\text{NDip})]$	214
5.7.6	Synthese von $[\text{Ppz}^{\#}\text{Mo}(\text{NtBu})\text{Cl}]$	215
5.7.7	Synthese von $[\text{Ppz}^{\#}\text{Mo}(\text{NMes})\text{Cl}]$	216
5.7.8	Synthese von $[\text{Ppz}^{\#}\text{Zn}]$	216
5.7.9	Synthese von $[\text{Sppz}^{\#}\text{BCl}]$	217
5.8	Verbindungen von Hybridporphyrainen	218
5.8.1	Synthese von $\text{Q}^{\#}_1\text{T}^{\#}_3\text{PzH}_2$, $\text{Q}^{\#}_2\text{T}^{\#}_2\text{PzH}_2$ und $\text{Q}^{\#}_3\text{T}^{\#}_1\text{PzH}_2$	218
5.8.2	Synthese von $[\text{Pc}^{\#}\text{Zn}]$, $[\text{Q}^{\#}_1\text{T}^{\#}_3\text{PzZn}]$ und $[\text{Q}^{\#}_2\text{T}^{\#}_2\text{PzZn}]$	220
5.8.3	Synthese von $\text{Q}^{\#}_3\text{T}^{\#}_1\text{PzH}_2$	221
5.8.4	Synthese von $[\text{Q}^{\#}_3\text{T}^{\#}_1\text{PzZn}]$	221
5.9	Versuche zur Synthese von Thiophensubstituierten Pz-Liganden	222
5.9.1	Homozyklisierungen	222
5.9.2	Cozyklisierungen	223
5.9.3	Ringerweiterungen von Subphthalocyaninen	223
5.9.4	Kondensation von XVIII mit Oktaaminoporphyrain	224
5.10	Reaktivität von $[\text{Pc}^{\#}\text{Ti}(\text{NMes})]$ in Atomgruppentransferreaktionen	224
5.10.1	Reaktion von $[\text{Pc}^{\#}\text{Ti}(\text{NMes})]$ mit <i>p</i> -Cl-Benzaldehyd	224
5.10.2	Reaktion von $[\text{Pc}^{\#}\text{Ti}(\text{NMes})]$ mit Nitrosobenzol	224
5.10.3	Umsetzung von $[\text{Pc}^{\#}\text{Ti}(\text{NMes})]$ mit Styroloxid	225
5.10.4	Umsetzung von $[\text{Pc}^{\#}\text{Ti}(\text{NMes})]$ mit Triphenylphosphinoxid	225
5.11	Polymerisation von Ethen	225
5.12	Herstellung von DSSCs	226
5.12.1	Kupplung von Chromophoren an nanoporöses TiO_2	226
5.12.2	Kupplung von Chromophoren an nanoporöses ZnO	226
6	Kristallographischer Anhang	227
6.1	$[(\text{py})\text{PcMn}-\mu\text{-O}-\text{PcMn}(\text{py})]$^[29]	227
6.2	$[(\text{thf})\text{PcCr}-\mu\text{-O}-\text{CrPc}(\text{thf})]$	228
6.3	$[\text{Pc}^{\#}\text{H}_2]$	228
6.4	$[\text{Pc}^{\#}\text{TiO}]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$	229
6.5	$[\text{Pc}^{\#}\text{TiO}]\cdot\text{CHCl}_3$	229
6.6	$[\text{Pc}^{\#}\text{TiO}]\cdot\text{C}_6\text{H}_6$	230

6.7	[Pc [#] TiCl ₂]	230
6.8	[Pc [#] MoO]	231
6.9	[Pc [#] Mo(NMes)Cl]	231
6.10	[Sppz [#] BCl]	232
6.11	DN ^{TOEt}	232
6.12	[Pc ^{0x} MoO(NtBu)]	233
7	Literatur	235

1 Einleitung

Phthalocyanine (Pc) sowie die analogen Porphyrazine (Pz) sind 16-gliedrige, aromatische Makrozyklen mit einem 18- π -Elektronensystem (Abbildung 1).^[17-19] Strukturell ähneln sie den auch in der Natur vorkommenden Porphyrinen (Por), weshalb sie ebenfalls interessante photophysikalische Eigenschaften aufweisen. Formal unterscheiden sich Porphyrine und Porphyrazine dadurch, dass die verbrückende *meso*-Positionen zwischen den Pyrroleinheiten durch Stickstoffatome an Stelle von Methingruppen besetzt sind. Phthalocyanine sind im Vergleich zu Porphyrainen um vier anellierte Phenylringe erweitert und enthalten somit vier Isoindolineinheiten. Aufgrund ihrer verbreiteten Anwendung als Pigmente und der einfachen Darstellung nehmen Phthalocyanine eine Sonderstellung innerhalb der Gruppe dieser makrozyklischen Liganden ein.

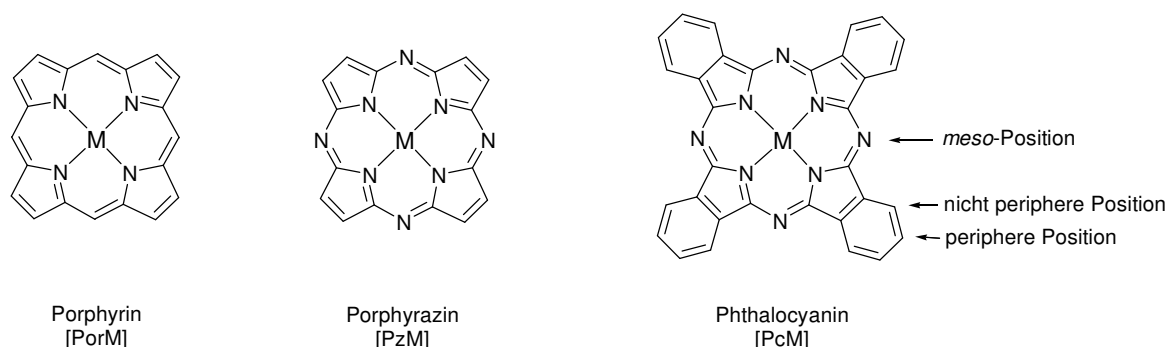


Abbildung 1: Strukturen von Porphyrin, Porphyrizin und Phthalocyanin.

Erstmalig wurde PcH_2 im Jahr 1907 als Nebenprodukt bei der Herstellung von 2-Cyanobenzamid erhalten, weitere Untersuchungen fanden aber zu diesem Zeitpunkt nicht statt.^[20] Im Jahr 1927 wurde $[\text{PcCu}]$ als Blaupigment zum ersten Mal gezielt aus *o*-Dibrombenzol und CuCN dargestellt,^[21] wobei die makrozyklische Natur des Produktes 1934 durch Arbeiten von Linstead *et al.* erkannt wurde.^[22] Da sich diese Substanzklasse aus Derivaten der *Phthalsäure* darstellen ließ und die so erhaltenen Komplexe alle tiefblau ($\kappa\upsilon\alpha\nu\acute{o}\varsigma$, griech.: blau) waren, prägte Linstead den Namen Phthalocyanin.

Im Folgenden wird auf Darstellungsmethoden unsubstituierter und substituierter Phthalocyanine sowie deren Eigenschaften eingegangen. Im Weiteren werden phthalocyaninanaloge Makrozyklen behandelt. Abschließend wird die Bedeutung von makrozyklischen Farbstoffen für verschiedene Anwendungsgebiete erläutert, wobei die Entwicklung von Farbstoffsolarzellen (DSSC) aufgrund der Relevanz für diese Arbeit gesondert behandelt wird.

1.1 Phthalocyanine

1.1.1 Synthese von Phthalocyaninen

In der Literatur sind vielfältige Zugangswege zu Metallophthalocyaninen beschrieben, welche in Abbildung 2 zusammengefasst sind. Die wichtigsten Synthesen sind reduktive Zyklotetramerisierungen von Phthalonitril (PN) oder Diiminoisoindolin.^[19] Allerdings können auch Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Phthalimid, 2-Cyanobenzamid oder *o*-Dibrombenzol als Edukte eingesetzt werden. Es wird jedoch davon ausgegangen, dass bei der Umsetzung dieser Substanzen Phthalonitril und Diiminoisoindolin *in situ* gebildet werden und somit diese für die eigentliche Zyklisierung verantwortlich sind.^[23] In all diesen Reaktionen werden typischerweise vier Äquivalente des Phthalsäurederivates mit einem Äquivalent des entsprechenden Metalls oder Metallsalzes bei Temperaturen oberhalb von 150 °C in der Schmelze oder in hochsiedenden Lösungsmitteln umgesetzt. Oftmals werden auch Ammoniakquellen wie Harnstoff zugesetzt, welche die *in situ*-Bildung von Diiminoisoindolin begünstigen. Diese Synthesestrategien lassen sich in der Regel auch auf substituierte Phthalsäurederivate zur Bildung substituierter Pc anwenden. Des Weiteren können Metallophthalocyanine durch Metallierung von PcH_2 oder labilen Metallophthalocyaninen $[\text{PcM}']$ wie $[\text{PcLi}_2]$ oder $[\text{PcK}_2]$ erhalten werden.

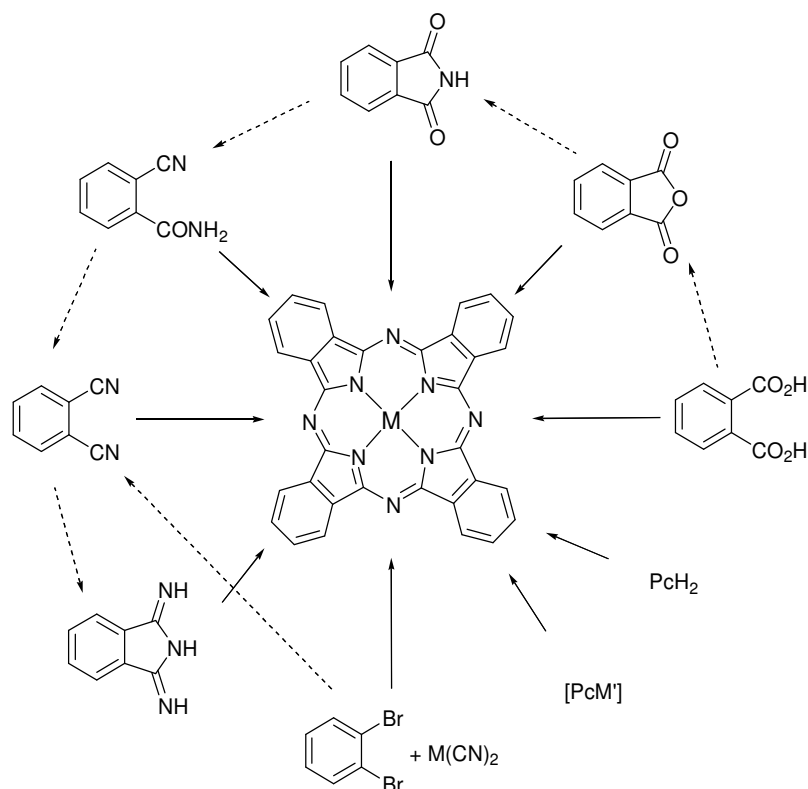
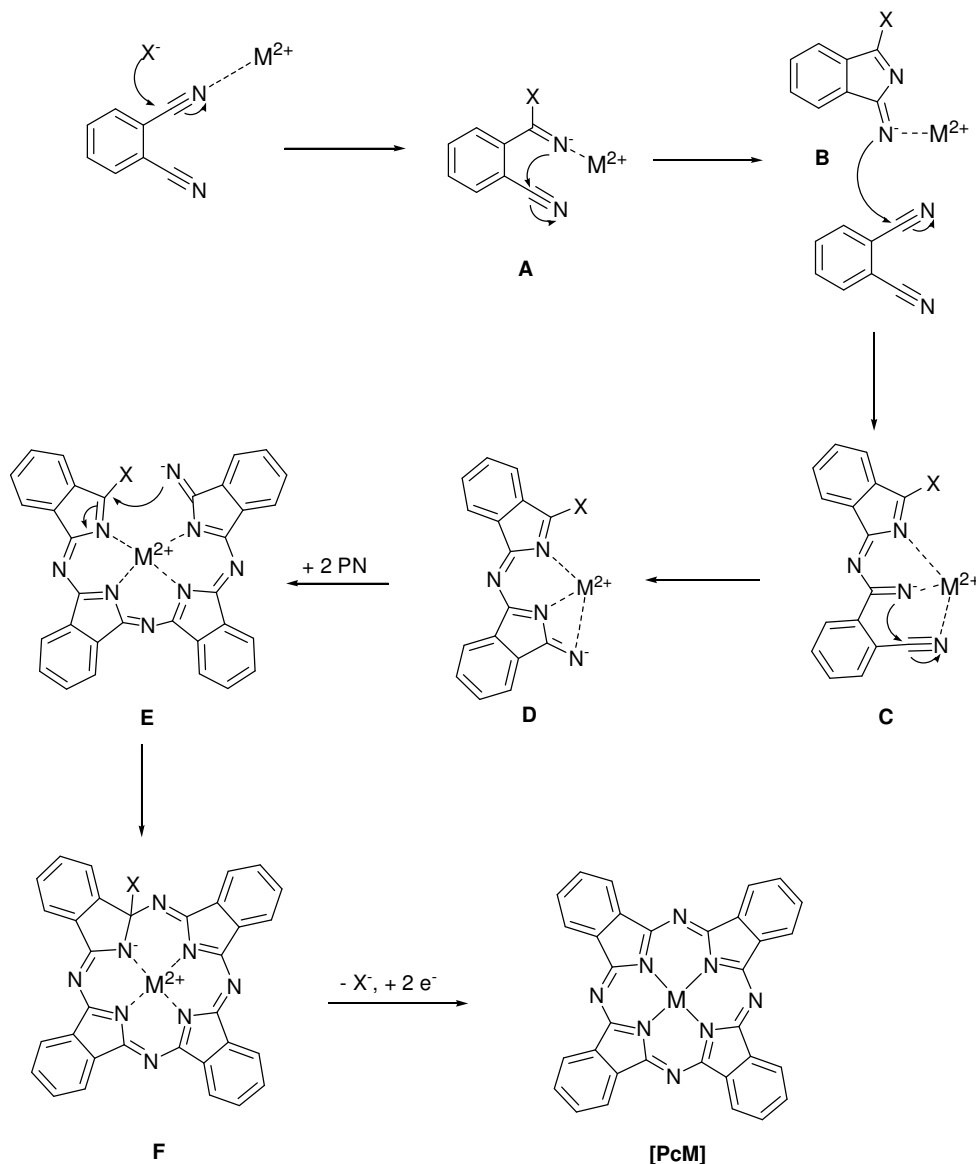


Abbildung 2: Synthetischer Zugang zu Metallophthalocyaninen. Durchgängige Pfeile bezeichnen Nettoreaktionen, gestrichelte Pfeile verdeutlichen die Zwischenschritte der Zyklisierung.

Der Mechanismus zur Bildung von Phthalocyaninen wurde unter anderem von CHRISTIE *et al.* untersucht^[24] und ist in Schema 1 dargestellt. Es wird angenommen, dass im ersten Schritt

ein negatives Teilchen X^- nukleophil am Nitrilkohlenstoff angreift und das Anion **A** bildet. Dabei wird davon ausgegangen, dass X^- in basischen Lösungen hochsiedender Alkohole ein Alkoholat darstellt, während es sich bei Reaktionen in der Schmelze um das Gegenion des Metallkations handelt. **A** reagiert nun durch einen intramolekularen nukleophilen Angriff zum Isoindolin **B**, welches dann seinerseits ein weiteres PN angreift. Der dimere Komplex **C** reagiert in einer weiteren intramolekularen Reaktion zu **D**. Die Anlagerung von zwei weiteren Phthalonitrilmolekülen erfolgt nach dem gleichen Mechanismus. Struktur **E** zeigt, dass die Koordination des Ligandvorläufers an das Metallion-Templat die anschließende Zyklisierung zu **F** begünstigt. Durch Abspaltung von X^- und Aufnahme von zwei Elektronen entsteht dann das Phthalocyanin [PcM]. Die benötigten Elektronen werden je nach Art der eingesetzten Edukte von dem Metall geliefert (bei $M(+I)$ oder $M(0)$), werden durch Oxidation des Lösungsmittels (Alkohole zu Aldehyden) freigesetzt oder werden durch die Abspaltung von Chlorradikalen (bei MCl_n) indirekt durch das Metall geliefert.



Schema 1: Mechanismus der Metallophthalocyaninsynthese.

1.1.2 Strukturvariationen von Phthalocyaninen

Die Substanzklasse der Phthalocyanine umfasst eine große strukturelle Vielfalt.^[19] Zu unterscheiden sind hierbei Strukturvariationen, welche durch das Zentralmetall bestimmt werden, sowie solche, die den Liganden betreffen. Abbildung 3 fasst metall determinierte Strukturen zusammen. Der häufigste Strukturtyp ist Typ **G**, zu dem alle unsubstituierten ($R = H$), symmetrisch oder unsymmetrisch substituierten Komplexe zweiwertiger Metallkationen zählen. Hierbei kommt den vier-, acht- oder sechzehnfach substituierten Phthalocyaninen wegen des einfachen synthetischen Zugangs die größte Bedeutung zu. Einen Spezialfall des Strukturtyps **G** stellen dimere Verbindungen des Typs $[PcM-MPc]$ dar, in denen Metall-Metall-Bindungen auftreten. Beispiele hierfür sind die Molybdän- und Rheniumverbindungen $[PcM \equiv MPc]$ ^[14] ($M = Mo, Re$), in denen die niedrigen Oxidationszahlen der schweren Metallkationen durch die Ausbildung von Metall-Metall-Vierfachbindungen stabilisiert werden.

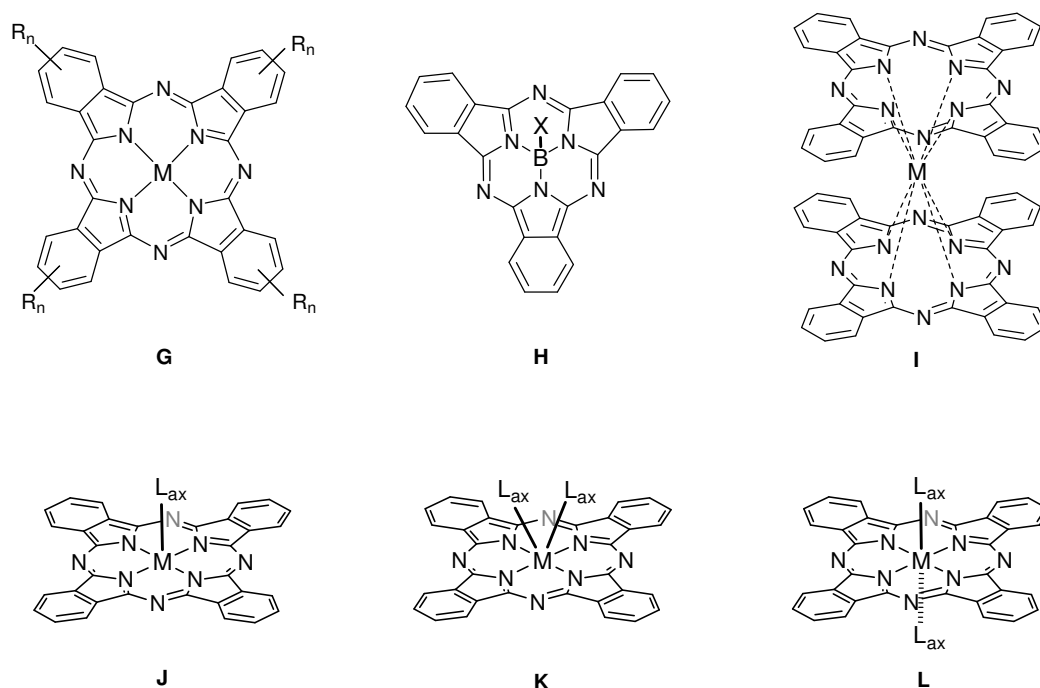


Abbildung 3: Strukturvariationen von Metallophthalocyaninen.

Aufgrund des kleineren Atomradius führt die templatassistierte Zyklisierung von Phthalonitrilen mit Bor(III)-Verbindungen zur Bildung von Subphthalocyaninen des Typs **H**, welche nur drei Isoindolineinheiten enthalten.^[25] Wird jedoch ein vergleichsweise großes Atom wie Uran als Templat eingesetzt, kommt es zum Aufbau von Superphthalocyaninen, welche fünf Isoindolineinheiten pro Makrozyklus enthalten.^[26]

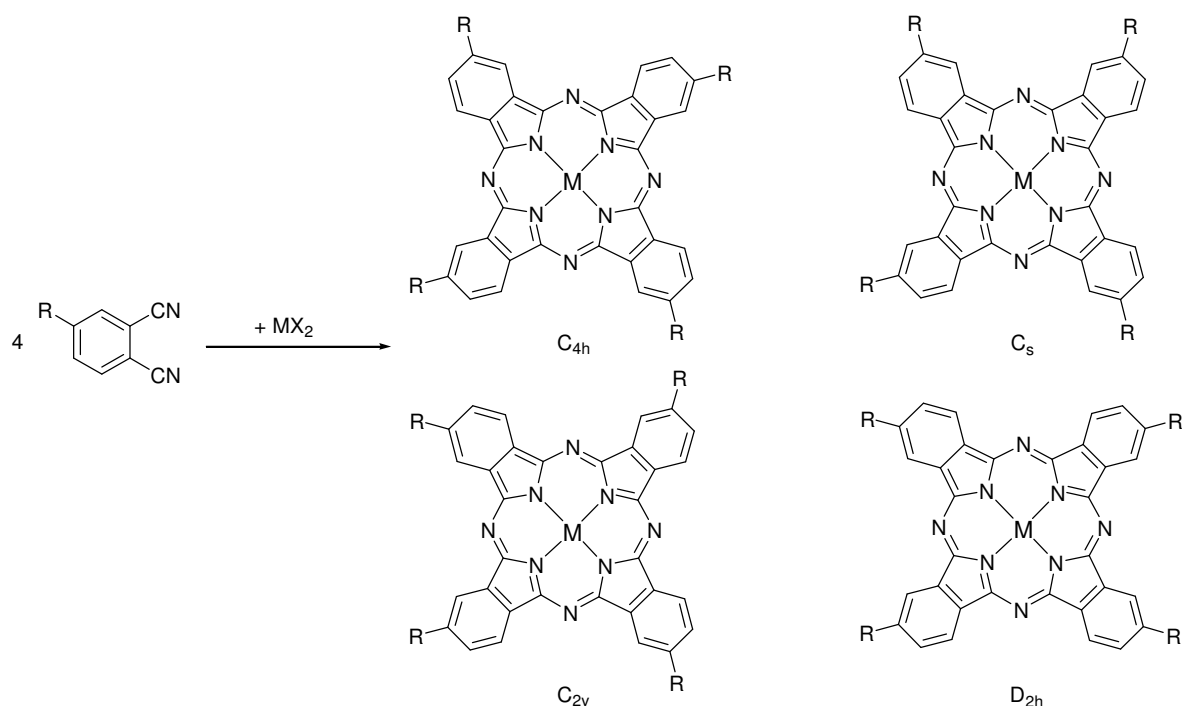
Eine Möglichkeit zur koordinativen Absättigung großer Metallkationen, die nicht in die zentrale Kavität des Liganden passen, besteht in der Ausbildung von Phthalocyanin-Doppeldeckerkomplexen des Typs $[Pc_2M]$ (**I**, $M = \text{Seltenerdmetall(III)}$). Diese Verbindungen sind von besonderem Interesse für spektroskopische und elektrochemische

Untersuchungen, da in der neutralen Form einer der Makrozyklen als Radikalanion ($\text{Pc}^{\cdot-}$) vorliegt.^[27]

Um neutrale, einkernige Komplexe höhervalenter Metalle zu erhalten, muss mindestens ein anionischer Substituent in den axialen Positionen vorhanden sein. Einer der bekanntesten Vertreter von Strukturtyp **J** mit einem axialen Substituenten am zentralen Metallatom ist Titanylphthalocyanin $[\text{PcTiO}]$.^[9, 28] Eine Sonderstellung innerhalb der Komplexe des Typs **J** nehmen Dimere des Typs $[\text{PcM}-\mu\text{-X-MPc}]$ (z. B. $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{X} = \text{O}$) ein, in denen der Axialligand zwei Metallophthalocyaninfragmente verbrückt.^[29] Metallophthalocyanine mit zwei anionischen Axialliganden entsprechen je nach sterischem Anspruch sowie Orbital- und Bindungsgeometrie entweder Strukturtyp **K** oder **L**. So wird beispielsweise im Fall von $[\text{PcTiCl}_2]$ im Festkörper eine *cis*-Anordnung der Chloridosubstituenten beobachtet (Typ **K**),^[30] die sperrigen OSiPh_3 -Gruppen in $[\text{PcTi}(\text{OSiPh}_3)_2]$ stehen hingegen *trans* zueinander (Typ **L**).^[31] Für große, hochvalente Zentralmetallkationen wie Tantal ist die Anlagerung von maximal vier Axialliganden möglich.^[32]

1.1.3 Symmetrische und unsymmetrische Substitution der Makrozyklen

Strukturvariationen, welche den Liganden betreffen, werden im Allgemeinen durch die in der Zyklisierung eingesetzten Dinitrilvorläufer bestimmt. Je nach Substitution und Symmetrie des Vorläufers kann eine große Anzahl an isomeren, symmetrisch und unsymmetrisch substituierten Phthalocyaninen des Typs **G** erhalten werden.^[19] Beispielhaft sind in Schema 2 die vier möglichen Regioisomere abgebildet, welche durch Zyklisierung eines in 4-Position monosubstituierten Dinitrils erhalten werden können.^[33]



Schema 2: Regioisomere tetrasubstituierter Metallophthalocyanine.

Die unterschiedlichen Symmetrien der Isomere haben hierbei Einfluss auf die optischen Eigenschaften der Phthalocyanine. Wenn durch die Anwesenheit eines oder mehrerer Axialliganden am Metall die Symmetrie weiter erniedrigt wird (Typen **J** und **K**), sind wegen der axialen Chiralität außerdem noch verschiedene Enantiomere zu berücksichtigen. Aufgrund des identischen Molekulargewichts und der ähnlichen Polaritäten der Isomere sind Mischungen im Allgemeinen nicht oder nur schwer trennbar.

Werden zur Zyklisierung zwei unterschiedliche Dinitrile A und B eingesetzt, so werden in Abhängigkeit vom eingesetzten Verhältnis neben den einheitlichen A₄- und B₄-Systemen auch uneinheitlich zusammengesetzte Hybridmakrozyklen unterschiedlicher Symmetrie erhalten (Abbildung 4).^[33, 34] Die unsymmetrische Einführung von Substituenten erbringt verschiedene Vorteile, wie zum Beispiel die Erhöhung der Löslichkeit aufgrund der verringerten Aggregation. Für spezielle Anwendungen kann auch die Einführung einer bestimmten Anzahl funktioneller Gruppen an bestimmten Stellen des Liganden nützlich sein. Der wichtigste Grund für die Synthese solcher A_nB_m-Phthalocyanine ist allerdings die Veränderung der photophysikalischen Eigenschaften, welche durch die Veränderung der Polarität und Polarisierbarkeit der Makrozyklen erreicht wird. So sind vor allem A₃B-Systeme interessante Materialien in der nichtlinearen Optik (NLO).^[35]

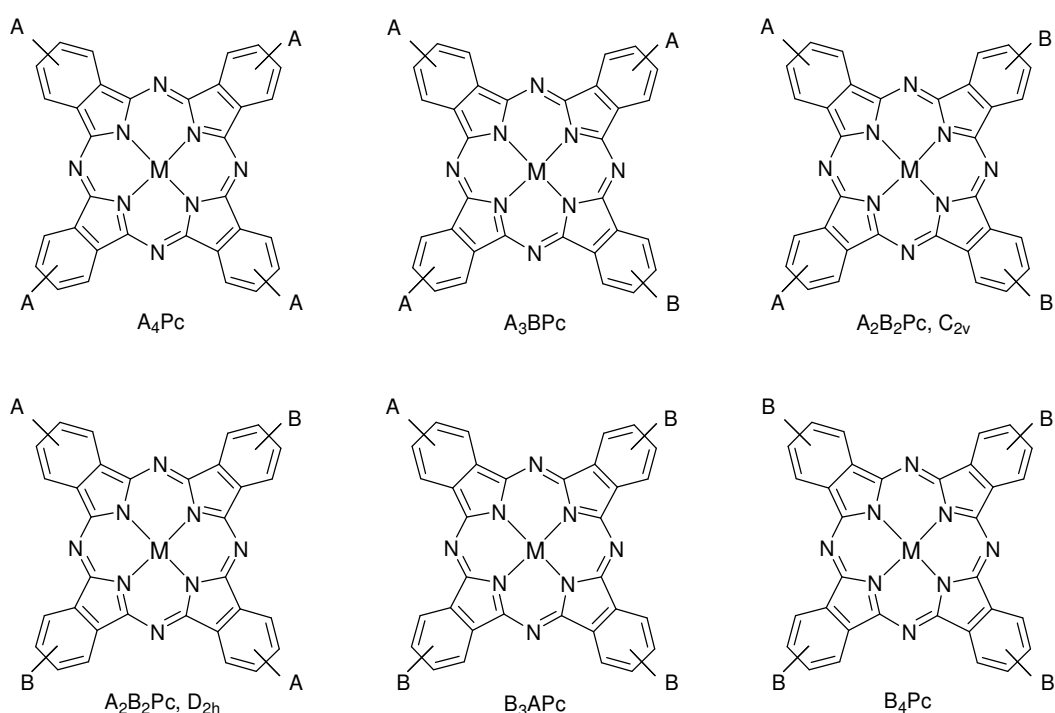
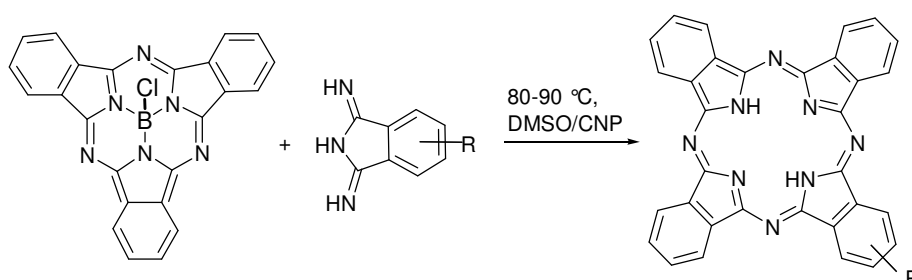


Abbildung 4: Unterschiedliche A_nB_m-Phthalocyanine.

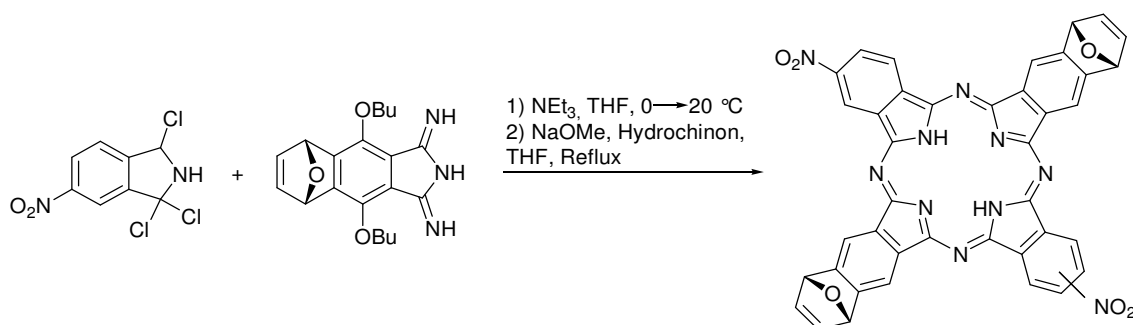
Die Synthese von unsymmetrisch substituierten Phthalocyaninen kann durch statistische Cozyklisierung der entsprechenden Dinitrilvorläufer erreicht werden, wobei das erhaltene Produktgemisch im Fall von löslichen Phthalocyaninen chromatographisch getrennt werden kann. Selektive Methoden zur Darstellung von A₃B-Systemen sind die Ringerweiterung von Subphthalocyaninen durch Diiminoisoindoline^[36] (Schema 3) sowie polymerunterstützte Methoden.^[37] Je nach synthetischem Aufwand zur Darstellung der benötigten Materialien

sowie der Trennbarkeit von Produktgemischen muss im Einzelfall abgewogen werden, ob die selektiven Methoden einen Vorteil gegenüber der statistischen Cozyklisierung erbringen. Allgemein ist festzuhalten, dass für unlösliche Phthalocyanine die selektiven Methoden zu bevorzugen sind, da die chromatographische Aufreinigung nicht möglich ist. Im Fall von löslichen, substituierten Phthalocyaninen ist die chromatographische Trennung der Produkte oft weniger aufwändig als zum Beispiel die Herstellung und Aufreinigung der entsprechenden Subphthalocyanine und Diiminoisoindoline.



Schema 3: Selektive Darstellung eines A₃B-Phthalocyanins durch Ringerweiterung an einem Subphthalocyanin.^[36]

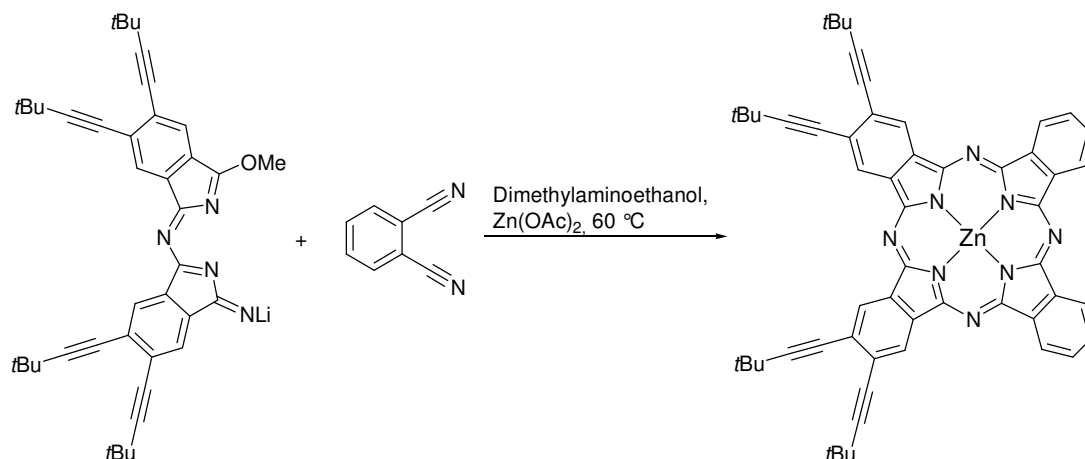
Wenn A₂B₂-Phthalocyanine durch Cozyklisierung dargestellt werden, ist die chromatographische Trennung der C_{2v}- und D_{2h}-Isomere aufgrund der Ähnlichkeit meist nicht möglich. Da jedoch die Polarisierbarkeit der beiden Isomere unterschiedlich ist, sind sie für unterschiedliche Anwendungen prädestiniert.^[34] Es wurden daher Methoden beschrieben, welche die selektive Darstellung eines bestimmten Isomers erlauben. Die Synthese von kreuzartig substituierten, D_{2h}-symmetrischen Verbindungen nach der Methode von YOUNG *et al.*^[38] basiert auf der Umsetzung eines 1,1,3-Trichlorisoindolins mit einem Diiminoisoindolin bei relativ niedrigen Temperaturen (Schema 4). 1,1,3-Trichlorisoindoline können nicht alleine zu Phthalocyaninen reagieren, und die Reaktionstemperatur ist zu gering für die Homozyklisierung des Diiminoisoindolins. Unter Abspaltung von NEt₃HCl reagieren daher immer zwei unterschiedliche Isoindolineinheiten miteinander, was zur selektiven Bildung des D_{2h}-Isomers führt.



Schema 4: Selektive Synthese eines D_{2h}-symmetrischen A₂B₂-Phthalocyanins.^[38]

C_{2v}-symmetrische A₂B₂-Phthalocyanine sind aufgrund ihrer Polarisierbarkeit, ähnlich wie A₃B-Phthalocyanine, potentielle Kandidaten für NLO-Anwendungen. NOLAN *et al.* entwickelten daher eine selektive Synthesestrategie ausgehend von „Halb-Phthalocyaninen“

(Schema 5).^[39] „Halb-Phthalocyanine“ werden zunächst aus dem entsprechenden Phthalonitril und LiOMe in Methanol hergestellt. In der darauf folgenden Zyklisierung werden sie mit einem Überschuss des zweiten Dinitrils in Dimethylaminoethanol mit einem Metallsalz bei 60 °C gerührt. Die geringe Reaktionstemperatur verhindert hierbei die Homozyklisierung des zweiten Dinitrils, sodass selektiv C_{2v} -symmetrische A_2B_2 -Phthalocyanine gebildet werden.



Schema 5: Selektive Darstellung C_{2v} -symmetrischer A_2B_2 -Phthalocyanine.^[39]

1.1.4 Eigenschaften

Die wichtigsten Charakteristiken von Phthalocyaninen sind ihre optischen Eigenschaften sowie ihre chemische und thermische Stabilität. So zersetzen sich unsubstituierte Pcs erst bei Temperaturen oberhalb von 600 °C^[19] und sind relativ stabil gegen Säuren und Laugen. Dies ermöglicht die Aufreinigung von Phthalocyaninen durch Sublimation oder durch Umkristallisieren aus konzentrierter Schwefelsäure.^[17] Aufgrund ihrer planaren Geometrie und ihres π -Systems neigen Phthalocyanine zu starkem π -stacking, was dazu führt, dass Phthalocyanine in den meisten organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich sind. Die Wechselwirkungen der Moleküle können durch Einführung sterisch anspruchsvoller Liganden am Zentralmetall oder in der Ligandperipherie verringert und die Löslichkeit somit erhöht werden.

Aufgrund ihres ausgedehnten, aromatischen 18- π -Elektronensystems sind Phthalocyanine Farbstoffe, welche als Pigmente und in unterschiedlichen Bereichen der Optoelektronik eingesetzt werden (Abschnitt 1.4). Die erlaubten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge liegen zum Teil im sichtbaren Bereich und sind damit für die intensive Farbigkeit der Verbindungen verantwortlich.^[33, 40] Eine vereinfachte Darstellung der Orbitalabfolge und der elektronischen Übergänge ist in Abbildung 5 gezeigt. Für unsubstituierte Pcs liegen die Übergänge der Q-Banden im Bereich von 650-700 nm und entsprechen dem HOMO-LUMO-Übergang. Die energiereicheren Übergänge der B-Banden liegen bei 200-350 nm.^[17] Die

Übergänge der N- und L-Banden liegen bei hohen Energien, welche in üblichen UV/Vis-Experimenten nicht betrachtet werden.

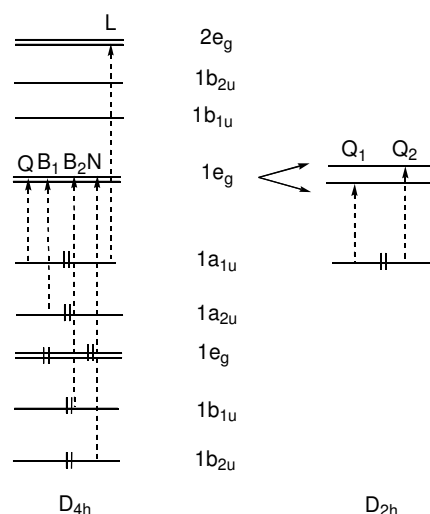


Abbildung 5: Vereinfachte Darstellung der erlaubten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge in Phthalocyaninen mit D_{4h} - bzw. D_{2h} -Symmetrie.^[33, 40]

Im Fall von D_{4h} -symmetrischen Phthalocyaninen besteht das LUMO-Niveau aus zwei entarteten Orbitalen von $1e_g$ -Symmetrie. Im UV/Vis-Spektrum eines gelösten Komplexes des Typs [PcM] wird folglich eine scharfe Q-Bande beobachtet. Dies gilt auch für C_{4v} -symmetrische Komplexe des Typs [PcMX]. Wird die Molekülsymmetrie etwa durch Substitution am Ligandengerüst verringert^[33] (Abschnitt 1.1.3), kann die Entartung des LUMO-Niveaus aufgehoben werden. Für D_{2h} -symmetrische Komplexe sowie freie Liganden des Typs PcH_2 werden daher charakteristische, aufgesplante Q-Banden beobachtet. Beispiele für typische Absorptionsspektren D_{4h}/C_{4v} - und D_{2h} -symmetrischer Komplexe sind in Abbildung 6 gezeigt.

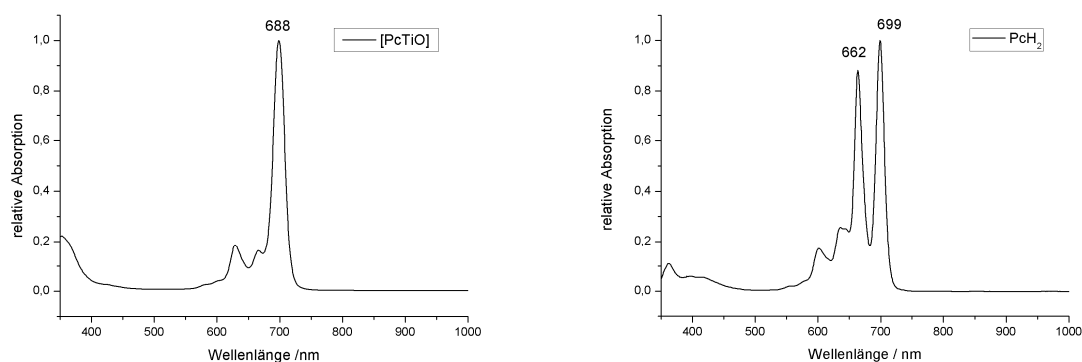


Abbildung 6: UV/Vis-Spektren von [PcTiO] (links) und PcH_2 in CNP (rechts).

Sowohl das zentrale Metallatom als auch Substituenten am Liganden haben Einfluss auf die genaue Lage der Absorptionsmaxima. Für symmetrisch am Liganden substituierte Phthalocyanine besteht hierbei kein linearer Zusammenhang zwischen der Anzahl oder der

Position der Substituenten und der Lage der Q-Bande.^[41] Vergleicht man zum Beispiel etherfunktionalisierte Phthalocyanine mit vier, acht oder 16 RO-Substituenten in den peripheren oder nicht peripheren Positionen, stellt man keinen Trend bezüglich der Richtung und Größe der Verschiebung der Q-Bande fest. Allgemein lässt sich jedoch sagen, dass Substituenten in der nicht peripheren Position einen größeren Einfluss auf das Absorptionsverhalten haben als Substituenten in der peripheren Position. Dies ist darauf zurück zu führen, dass im HOMO größere Orbitalkoeffizienten an der nicht peripheren Position lokalisiert sind und eine Veränderung an dieser Stelle somit größeren Einfluss auf die energetische Lage des HOMO hat.^[42] Außerdem bewirkt die Erweiterung des π -Systems eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums.^[33]

1.1.5 Anordnungen im Festkörper

Die planare Geometrie der Phthalocyanine und die sich daraus ergebenden Möglichkeiten zu intermolekularem π -stacking und der Ausbildung von Wasserstoffbrücken bedingen, dass Phthalocyanine im Festkörper geordnete Strukturen ausbilden.^[43] Je nach Orientierung und Abstand der Moleküle relativ zu einander können die kristallinen Phasen Halbleitereigenschaften besitzen. Für die Anwendung von Phthalocyaninen in optoelektronischen Prozessen ist es daher notwendig, die Orientierung der Makrozyklen zu kennen, um die Materialeigenschaften vollständig verstehen zu können. In Abbildung 7 sind verschiedene typische Strukturmodi gezeigt. In den Typen a) und b) sind die Makrozyklen kolumnar angeordnet, wobei in Typ a) alle Moleküle die gleiche Orientierung zeigen. Zwischen den Molekülen benachbarter Stapel werden geringe Wasserstoffbrückenbindungen ($N_{meso} \rightarrow H$) ausgebildet. Bei Typ b) sind die Orientierungen der Makrozyklen benachbarter Stapel durch Schraubenachsen beschrieben. Die Wasserstoffbrücken zwischen Molekülen in unterschiedlichen Stapeln sind stärker ausgeprägt als bei Typ a). Dieser sehr häufige Strukturtyp wird aufgrund der Anordnung als Fischgräten-Typ (*herringbone*-Typ) bezeichnet. Die Strukturen der Typen a) und b) sind üblich für planare Komplexe zweiwertiger Metalle (z. B. a): α -[PcCu],^[44] b): α -[PcPt]^[45]). In Typ c) sind alle Moleküle coplanar angeordnet, wobei die Metallzentren der einzelnen Schichten gegeneinander verschoben sind. Die Anordnung wird häufig bei Komplexen mit einem Axialliganden (Typ J in Abbildung 3, Seite 4) wie [PcTiO] gefunden.

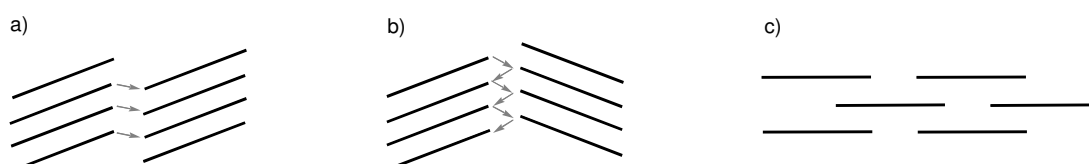


Abbildung 7: Typische Festkörperstrukturen von Phthalocyaninen. Die Linien repräsentieren die Seitenansicht der Makrozyklen, die Pfeile zeigen die intermolekularen Wechselwirkungen. a) Kolumnar mit identischer Orientierung, b) kolumnar mit unterschiedlicher Orientierung (Fischgräten-Typ), c) coplanar.^[43]

Mit Hinblick auf den Fokus der vorliegenden Arbeit werden im Folgenden verschiedene strukturelle Aspekte von Phthalocyaninen der Typen **J** und **K** näher erläutert. Abbildung 8 zeigt eine räumliche Darstellung eines axial funktionalisierten Phthalocyanins.^[43] Das Zentralmetall ist aus der Ligandkavität in Richtung des axialen Liganden verschoben, wodurch die Planarität des aromatischen Systems aufgehoben wird. Aus den Geraden durch die Isoindolin-Stickstoffatome und das Zentralmetall sowie der Ebene der Isoindolin-Stickstoffatome N_4 kann der Abstand des Zentralmetalls zur Ebene N_4 bestimmt werden ($d_{out\ of\ plane}$). Aufgrund der Abweichung des Makrozyklus von der Planarität werden somit die beiden Hemisphären des Moleküls unterscheidbar und werden als konvexe (dem Metall zugewandte) und konkave (vom Metall abgewandte) Seite bezeichnet. Die Ebenen zweier benachbarter Isoindolineinheiten sind um den Winkel $\varphi_{Isoindolin}$ gegeneinander verkippt. Die konkave Form des aromatischen Systems wird häufig als Schale (*bowl*) oder Untertasse (*saucer*) bezeichnet. Den räumlichen Einfluss eines einseitigen axialen Substituenten bezeichnet man als *doming effect*.

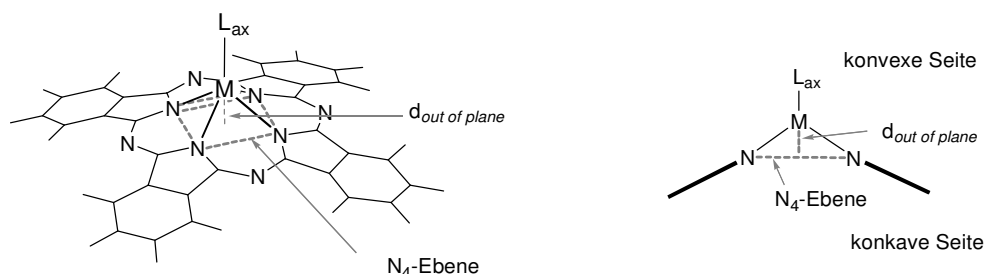


Abbildung 8: Links: Räumliche Darstellung eines axial funktionalisierten Phthalocyanins. Die π -Elektronen sind der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt. Rechts: Stilisierte Darstellung eines axial funktionalisierten Phthalocyanins (Seitenansicht).^[43]

Im Fall von unsubstituierten Metallophthalocyaninen mit einem Axialliganden ist die intermolekulare Wechselwirkung von Molekülen, welche mit der konkaven Seite zueinander orientiert sind, begünstigt (*face-to-face*). Dies hat zur Folge, dass die Axialliganden alternierend in unterschiedliche Richtungen orientiert sind (Abbildung 9). Je nach Art der lateralen Verschiebung der benachbarten Makrozyklen zueinander sind zwei unterschiedliche Anordnungen zu berücksichtigen: Sind die Moleküle entlang der Isoindolin-Achse (N_{iso}) gegeneinander verschoben, wird eine schichtartige Struktur erhalten (a). Beim Blick senkrecht auf die N_4 -Ebene wird deutlich, dass jedes Molekül mit vier Nachbarmolekülen wechselwirkt. Bei Strukturtyp b) erfolgt die Verschiebung der Moleküle relativ zueinander entlang der Achse der verbrückenden *meso*-Stickstoffatome (N_{meso}). Jedes Molekül wechselwirkt daher mit zwei benachbarten Makrozyklen, und eine kolumnare Anordnung der Moleküle wird ausgebildet. Da die Achse $M-L_{ax}$ nicht parallel zur Achse der Säulen liegt, bezeichnet man diese Orientierung als verschoben gestapelt (*slipped-stacked*).

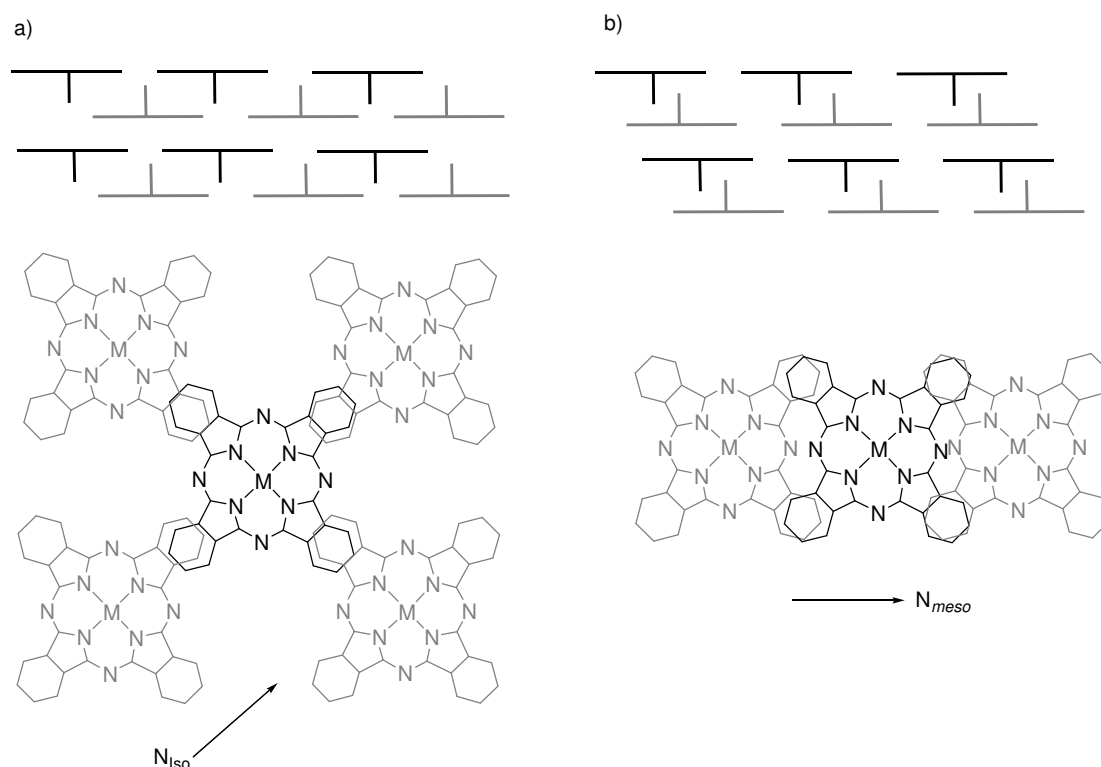


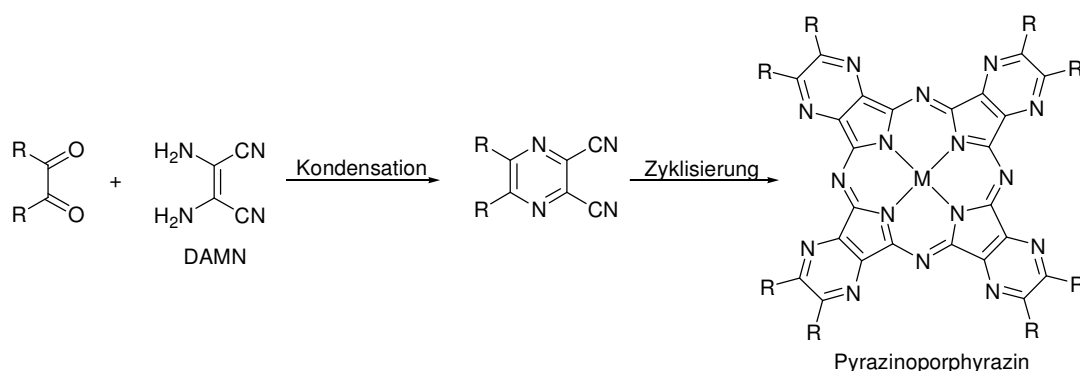
Abbildung 9: Anordnung von axial funktionalisierten Phthalocyaninen im Festkörper. Die π -Elektronen sind der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt.^[43]

Für Titanylphthalocyanin [PcTiO] sind drei unterschiedliche kristalline Phasen bekannt, wobei Phase I dem in Abbildung 9 gezeigten schichtartigen Strukturtyp a) entspricht. Phase II entspricht der kolumnaren Struktur des Typs b). Die Y-Phase wurde bislang nicht durch Einkristallanalyse strukturell charakterisiert, allerdings scheint sie der Phase II ähnlich zu sein.ⁱ Die jeweilige Modifikation hat hierbei Einfluss auf die photophysikalischen^[47] und elektronischen^[48] Eigenschaften von [PcTiO]. So weisen Phase II und die Y-Phase höhere Leitfähigkeiten auf als Phase I und werden im xerographischen Prozess eingesetzt.^[46] Diese Ergebnisse verdeutlichen, wie wichtig die Kenntnis der Kristallstruktur eines Phthalocyanins für das Verständnis von dessen Eigenschaften ist. Allerdings ist die Präparation von geeigneten Einkristallen für die Röntgendiffraktometrie aus Phthalocyaninlösungen schwierig, da aufgrund des starken π -stackings oft nur Mikrokristalle erhalten werden können. Einkristalle geeigneter Größe darzustellen stellt daher in der Praxis eine Herausforderung dar.

ⁱ In der Literatur werden unterschiedliche Bezeichnungen der Phasen verwendet (I, II, α , β , γ , m, A, B, Y) welche teilweise dieselben Polymorphe beschreiben.^[46] K. Y. Law, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 449-486. In dieser Arbeit wird die Bezeichnung von MIZUGUCHI *et al.* verwendet.^[47] J. Mizuguchi, G. Rihs, H. R. Karfunkel, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 16217-16227.

1.2 Pyrazinoporphyrazine

Pyrazinoporphyrazine (Ppz) sind eine Klasse von Verbindungen, welche aufgrund ihrer Struktur, Eigenschaften und ähnlichen Darstellungsweise mit den Phthalocyaninen verwandt sind. Die Struktur eines Tetrapyrazinoporphyrazinsⁱⁱ ist in Schema 6 gezeigt. Erstmals wurden Pyrazinoporphyrazine im Jahr 1937, also nur drei Jahre nach der Strukturaufklärung der Phthalocyanine, von LINSTEAD *et al.* beschrieben.^[49] Ausgehend von 1,2-Diketonen und Diaminomaleonitril (DAMN) lassen sich Pyrazindinitrile darstellen, welche analog zu den in Abschnitt 1.1.1 für Phthalonitrile beschriebenen Strategien zu den entsprechenden Makrozyklen umgesetzt werden können. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit weisen Phthalocyanine und Pyrazinoporphyrazine ähnliche optische Eigenschaften und eine vergleichbare Stabilität auf.



Schema 6: Synthese von Pyrazinoporphyrazinen.

Die Synthese der Pyrazindinitrilvorläufer ausgehend von 1,2-Diketonen ermöglicht die Einführung unterschiedlicher Substituenten nach einer simplen Synthesestrategie. Eine große Anzahl von 1,2-Diketoverbindungen ist kommerziell erhältlich, und zahlreiche Darstellungsmethoden wurden in der Literatur beschrieben.^[50-52] Die Umsetzung zu Pyrazindinitrilen gelingt im Allgemeinen in guten Ausbeuten als säurekatalysierte Kondensation der Diketone mit DAMN in Ethanol.^[49]

Im Vergleich zu Phthalonitrilen sind Pyrazindinitrile elektronenärmer. Aus diesem Grund ist die Zyklisierung zu Pyrazinoporphyrazinen so stark begünstigt, dass sie bei Temperaturen über 150 °C oftmals ohne Zugabe von Metalltemplaten oder Ammoniakquellen abläuft.^[53]

Aufgrund des verglichen mit Pc elektronenärmeren aromatischen Systems in Ppz werden die sichtbaren Übergänge der Q-Banden bei unterschiedlichen Wellenlängen angeregt. Die elektronenziehenden Pyrazinstickstoffatome senken die Energie des HOMO, während die Energie des LUMO weitgehend unbeeinflusst bleibt.^[54] Dies liegt daran, dass im HOMO größere Orbitalkoeffizienten an der veränderten, nicht peripheren Position lokalisiert sind als im LUMO.^[42] Der somit vergrößerte HOMO-LUMO-Abstand hat zur Folge, dass die

ⁱⁱ In dieser Arbeit wird die Bezeichnung Pyrazinoporphyrazin synonym für Tetrapyrazinoporphyrazin verwendet. Makrozyklen, in denen ein bis drei Pyrazineinheiten vorhanden sind, werden als Porphyrazine bezeichnet.

Q-Bande zu geringeren Wellenlängen, also hypsochrom, verschoben wird. Die Differenz der Q-Banden vergleichbar substituierter Phthalocyanine und Pyrazinoporphyrazine beträgt hierbei üblicherweise etwa 50 nm. Da beide an den Übergängen der B-Bande beteiligten Orbitale (a_{2u} und e_{1g} , vgl. Abschnitt 1.1.4) durch die Einführung der Pyrazinstickstoffatome nicht deutlich beeinflusst werden, ist keine signifikante Verschiebung der B-Bande zu beobachten.

Da die Eigenschaften von Phthalocyaninen und Pyrazinoporphyrainen vergleichbar sind, werden sie auch im Hinblick auf ähnliche Anwendungsgebiete untersucht (Abschnitte 1.4 und 1.5). Erwähnenswert ist die Anwendung von Pyrazinoporphyrainen in optischen Limitern (OL), da sie im Vergleich zu Phthalocyaninen eine höhere Effizienz aufweisen.^[42] Optische Limiter haben die Eigenschaft, dass die Transmission mit zunehmender Lichtintensität stark abnimmt. Typisch ist außerdem, dass an Lösungen von Pyrazinoporphyrainen die Fluoreszenz, welche im rot-orangefarbenen Bereich liegt, schon mit bloßem Auge zu erkennen ist. Daher werden Pyrazinoporphyraine intensiv im Hinblick auf die Singulett-Sauerstoffproduktion untersucht.^[55] Für die Anwendung in Solarzellen ist das energetisch abgesenkte HOMO in Pyrazinoporphyrainen ungünstig, da Ladungsträger durch den elektronenarmen Liganden „gefangen“ werden (*trapping effect*) und die Ladungstrennung somit erschwert wird.^[56]

1.2.1 Unsymmetrische Porphyrazineⁱⁱⁱ

Die in Abschnitt 1.1.3 erläuterten Methoden zur Darstellung von unsymmetrisch substituierten Phthalocyaninen lassen sich auch zur Darstellung von Phthalocyanin-Pyrazinoporphyrain-Hybriden nutzen.^[57, 58] Die somit zugänglichen Komplexe enthalten folglich x anellierte Benzolringe sowie $4-x$ Pyrazinringe (Abbildung 10). Aufgrund der unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der Benzol- und Pyrazineinheiten sind die Hybrid-Porphyrazine polare Moleküle mit interessanten optischen Eigenschaften. So erlaubt die sukzessive Einführung von Pyrazineinheiten eine schrittweise hypsochrome Verschiebung der Q-Banden und somit die gezielte Einstellung des Absorptionsmaximums. Hybrid-Porphyrazine werden daher mit Hinblick auf ihre Anwendbarkeit im Gebiet der nichtlinearen Optik sowie der photodynamischen Therapie eingesetzt.^[59]

ⁱⁱⁱ Als symmetrisch werden in dieser Arbeit D_{2h} - und D_{4h} -symmetrische Verbindungen einheitlicher Liganden bezeichnet. Verbindungen mit einem geringeren Grad der Symmetrie werden als unsymmetrisch bezeichnet.

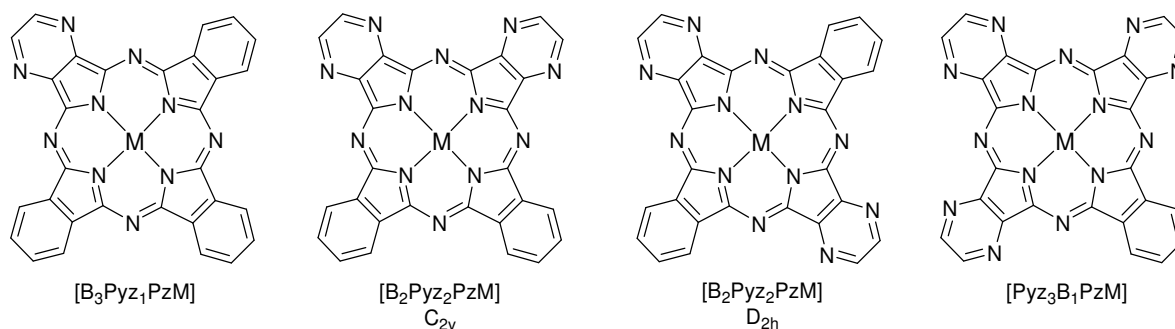


Abbildung 10: Porphyrazine mit unterschiedlicher Anzahl an Pyrazineinheiten. B = anellierter Benzolring, Pyz = anellierter Pyrazinring.

1.3 Axial funktionalisierte Phthalocyanine

Phthalocyanine und andere dianionische N_4 -makrozyklische Liganden wie Porphyrine oder Tetraazaannulene bilden auf Grund ihrer ähnlichen Strukturen eine Gruppe von verwandten Verbindungen (Abbildung 11) und sind prinzipiell in der Lage, ähnliche Metalloxidationsstufen in Komplexen zu stabilisieren. Dies ist von besonderer Bedeutung in der Chemie der frühen Übergangsmetalle (Ti, V, Cr, Mo), in der typischerweise Oxidationsstufen von +III oder höher vorkommen. Für Komplexe mit N_4 -Makrozyklen hat dies zur Folge, dass zum Erhalt der Neutralität ein oder mehrere Axialliganden an das Zentralmetall koordinieren. Die Variation dieser Axialliganden eröffnet somit die Möglichkeit zur Veränderung der Struktur, der Funktionalität und der Reaktivität der Komplexe.

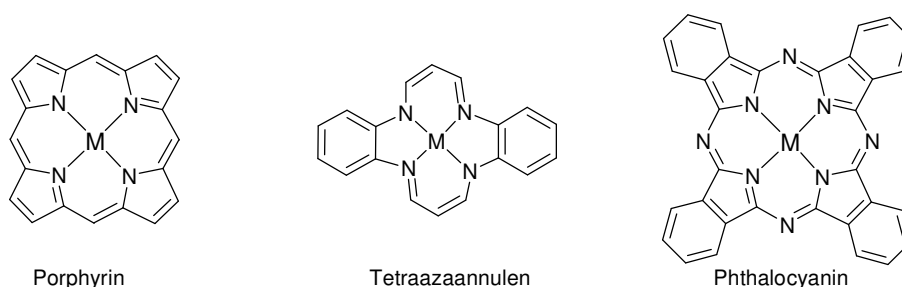
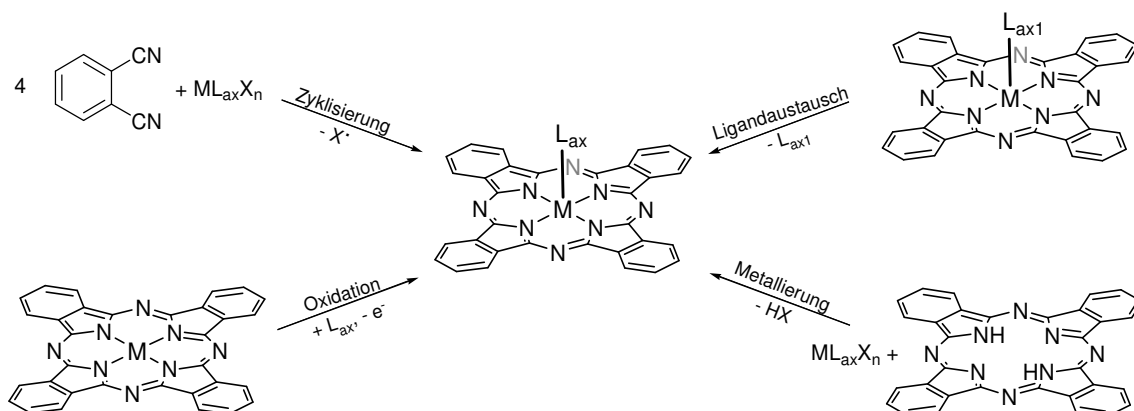


Abbildung 11: Strukturen von Porphyrin, Tetraazaannulen und Phthalocyanin.

Beim Vergleich von Phthalocyanin-, Porphyrin- und Tetraazaannulenenkomplexen fällt auf, dass für Phthalocyanine die wenigsten axial funktionalisierten Komplexe beschrieben sind. Dies liegt daran, dass die Natur des Axialliganden in Phthalocyaninen typischerweise durch den in der Zyklisierung eingesetzten Metallvorläufer bestimmt wird (Schema 7). Die am häufigsten vorkommenden axialen Gruppen sind daher Chlorido- und Oxidoliganden. Weitere mögliche Zugangswege zu axial funktionalisierten Phthalocyaninen sind der Austausch eines vorhandenen Axialliganden, dessen Einführung durch oxidative Addition sowie die Komplexierung eines Fragments $M-L_{ax}$ mit dem freien oder deprotonierten Liganden. Diese Methoden wurden bereits erfolgreich angewendet, um axial funktionalisierte Porphyrine oder Tetraazaannulene herzustellen. In der Phthalocyanin-

chemie finden diese Methoden bislang deutlich weniger Anwendung, was darauf zurückzuführen ist, dass selektive Reaktionen aufgrund der Unlöslichkeit der Phthalocyanine oft nicht möglich sind.



Schema 7: Zugangswege zu axial funktionalisierten Phthalocyaninen.

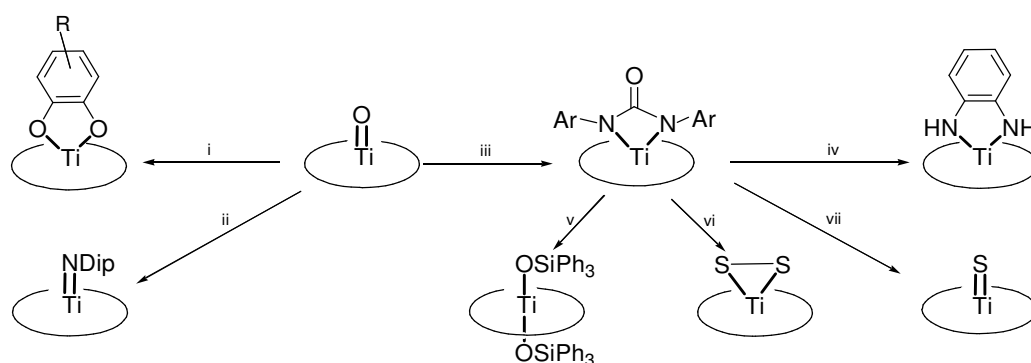
Im Folgenden werden bekannte axial funktionalisierte Komplexe mit N₄-makrozyklischen Liganden der Metalle Titan, Vanadium, Chrom und Molybdän zusammengefasst und deren Synthesen vorgestellt.

1.3.1 Komplexe des Titans

Die übliche Oxidationsstufe des Titans in Phthalocyaninen und verwandten Komplexen ist +IV, weshalb entweder ein dianionischer oder zwei monoanionische Liganden an das Metallzentrum koordiniert sind. Durch die Zyklisierung von Phthalonitrilen in der Gegenwart von Ti(OR)₄ oder TiCl₄ wird daher [PcTiO]^[9, 28] oder [PcTiCl₂]^[30] erhalten. Ausgehend von TiCl₃ wurde die Synthese von [PcTiCl] beschrieben, in dem Titan in der Oxidationsstufe +III vorliegt.^[28, 60] Allerdings wurde diese paramagnetische Verbindung im Vergleich zu den diamagnetischen deutlich weniger intensiv studiert.

Durch den Austausch von Axialliganden konnten unterschiedlich axial funktionalisierte Porphyrin- und Tetraazaannulenkompexe realisiert werden, wobei im Speziellen die Arbeiten der Gruppen WOO und MOUNTFORD zu erwähnen sind. Üblicherweise wurden Oxido- und Dichloridotitankomplexe als Vorläufer für Imido-, Ureato-, Hydrazido-, Alkoxido-, Amido-, Sulfido- und Disulfidokomplexe eingesetzt.^[61-64] Analoge Umsetzungen von [PcTiCl₂] sind nicht beschrieben, was vermutlich auf die Unlöslichkeit der Verbindung zurück zu führen ist. Für [PcTiO] ist der Austausch des Oxidoliganden gegen andere Funktionalitäten wie Catecholato-,^[12] Imido-,^[65] Ureato-,^[31, 65] Alkoxido-,^[31] Amido-,^[31] Sulfido-^[31] und Disulfidogruppen^[31] in der Literatur beschrieben (Schema 8). Die Reaktion von [PcTiO] mit unterschiedlich substituierten Catecholen liefert hierbei gute Ausbeuten für R = Alkyl, Aryl, CHO, COOH oder CN. BARTHEL *et al.* berichteten außerdem Umsetzungen des löslichen *tert*butylsubstituierten Phthalocyanins [tBu₄PcTiO] mit substituierten Catecholen.^[66] Aufgrund des chelatisierenden Charakters der Catecholate sind die Komplexe

protolysestabil und werden standardmäßig durch Extraktion mit MeOH gereinigt. Die axialen Catecholate reduzieren hierbei die Aggregation der Moleküle, und die erhaltenen Komplexe sind in der nichtlinearen Optik als optische Limiter einsetzbar. Die analogen Reaktionen mit Thiocatecholen und Oxalsäure sind ebenfalls beschrieben.^[12] Die Gruppe um KOBAYASHI nutzte Bis- und Oligodiole zum Aufbau von mehrkernigen Phthalocyanindi- und -oligomeren.^[67-70] Aufgrund der optischen Eigenschaften der Komplexe können somit auch chirale Dicatchole unterschieden werden.



Schema 8: Darstellung von axial funktionalisierten Titanphthalocyaninen durch Austausch des Axialliganden. Die Ellipsen repräsentieren die makrozyklischen Liganden. i: Catechol, CHCl_3 , Reflux;^[12] ii: DipNCO, CNP, 150 °C;^[65] iii: ArNCO, CNP, 150 °C;^[65] iv: 1,2-Phenylendiamin, CNP, 160 °C;^[31] v: Ph_3SiOH , CNP, 130 °C;^[31] vi: H_2S , Luft, CNP, 160 °C;^[31] vii: H_2S , CNP, 160 °C.^[31]

In der Arbeitsgruppe SUNDERMEYER wurden Synthesestrategien zur axialen Funktionalisierung von Titanphthalocyaninen entwickelt, welche in Schema 8 zusammengefasst sind.^[11, 31, 65] So liefert die Reaktion von $[\text{PcTiO}]$ mit Arylisocyanaten bei hohen Temperaturen unter Abspaltung von CO_2 Imido- oder Ureatokomplexe. Imidokomplexe konnten auf diese Weise nur für den sterisch sehr anspruchsvollen Dip-Rest isoliert werden. In allen anderen Fällen führte die Anlagerung eines weiteren Äquivalents ArNCO zur Bildung von Ureatokomplexen. Der labile Ureatoligand kann protolytisch unter Abspaltung von Diarylharnstoff gegen Amido-, Alkoxido-, Sulfido- oder Disulfidgruppen ausgetauscht werden. Analoge Umsetzungen konnten für substituierte, lösliche Titanphthalocyanine nicht realisiert werden.^[16]

Da $[\text{PcTi}(\text{NDip})]$ der einzige Imidokomplex ist, welcher durch Umsetzung von $[\text{PcTiO}]$ mit Arylisocyanaten erhalten werden konnte, wurde eine vielseitigere Synthesestrategie basierend auf der Umsetzung eines Metallimidopräkursors mit dem deprotonierten Phthalocyaninliganden entwickelt. Die Umsetzung von $[\text{PcK}_2]$ mit Komplexen des Typs $[\text{Ti}(\text{NR})\text{Cl}_2\text{Py}_{2-3}]$ liefert Imidokomplexe der Typs $[\text{PcTi}(\text{NR})]$ mit $\text{R} = \text{Alkyl}$ oder Aryl .^[10, 65] Imidokomplexe mit substituierten Phthalocyaninen wurden bislang nicht dargestellt. Während für andere N_4 -Makrozyklenliganden die Deprotonierung und Umsetzung mit Metallvorläufern eine Standardmethode ist,^[64, 71] wird diese Methode für Phthalocyanine seltener eingesetzt. Dies liegt zum einen daran, dass die Deprotonierung von PcH_2 mit Lithiumbasen nicht vollständig verläuft, sodass Mischungen aus $[\text{PcHLi}]$ und $[\text{PcLi}_2]$ erhalten werden. Zum anderen greifen starke Basen wie Lithiumamide und Lithiumalkyle in einer

ortho-dirigierten Metallierung die nicht periphere Position des Liganden an.^[72] Die selektive, doppelte Deprotonierung konnte nur mit Benzylkalium erreicht werden.^[10, 65]

Die letzte Methode zur Einführung von Axialliganden in N₄-makrozyklenstabilisierte Titankomplexe ist die Oxidation subvalenter Verbindungen. So sind mehrere stabilisierte Titan(II)-Porphyrine bekannt,^[73-76] welche durch Oxidationsmittel wie Schwefel, Selen oder R₃PE (R = Me, Ph, E = S, Se) in axial funktionalisierte Komplexe [PorTi(E_n)] (n = 1-2) der Oxidationsstufe +IV überführt werden können. Für Phthalocyanine sind vergleichbare subvalente Verbindungen nicht bekannt.

1.3.2 Komplexe des Vanadiums

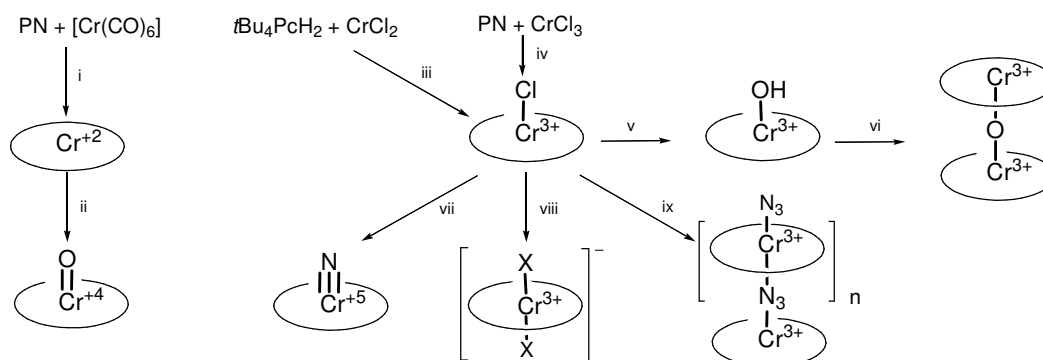
In Vanadiumphthalocyaninen besitzt das Zentralmetall die Oxidationsstufe +III oder +IV. Komplexe der Oxidationsstufen +II oder +V sind nicht bekannt. Bekannte axial funktionalisierte Phthalocyanine sind [PcVCl],^[77] [PcVI],^[78] und [PcVO],^[79] wobei letztere die am häufigsten verwendete Verbindung ist. All diese Komplexe werden durch Zyklisierungen von Phthalonitrilen mit entsprechenden Vanadiumkomplexvorläufern hergestellt. Obwohl Vanadiumphthalocyanine interessante Materialien für elektrographische Prozesse sind,^[80, 81] wurde die Koordinationschemie der Komplexe im Bezug auf axiale Funktionalisierung bislang nicht eingehend untersucht.

Vanadiumporphyrinkomplexe sind für die Oxidationsstufen +II bis + IV bekannt. Auch für die Porphyrine sind Vanadylspezies des Typs [PorVO] die häufigsten Vertreter.^[82] Komplexe des zweiwertigen Vanadiums [PorV(L)₂] (mit L = neutraler Ligand) werden üblicherweise durch die Reduktion von [PorVCl₂] dargestellt.^[83] [PorVCl] kann durch Umsetzung von [PorLi₂] mit [VCl₃(thf)₃] erhalten werden.^[84] Funktionalisierte Komplexe, in denen Vanadium in der Oxidationsstufe +IV vorkommt, können auf unterschiedlichen Wegen dargestellt werden. Durch Austausch der axialen Liganden können Pseudohalogenidokomplexe [PorV(OTf)₂]^[82] sowie Imidokomplexe [PorV(NR)]^[85] aus [PorVCl₂] hergestellt werden. Die Umsetzung des deprotonierten Liganden [PorLi₂] mit [V(NR)Cl₃] ergibt ebenfalls Imidokomplexe der Oxidationsstufe +IV,^[86] wobei der porphyrinoide Ligand teilweise oxidiert wird. Sulfido- und Selenidokomplexe [PorVS] und [PorVSe] können analog zu [PorTiS] und [PorTiSe] durch Oxidation von subvalentem [PorV(L)₂] erhalten werden.^[87, 88]

Die strukturelle Vielfalt der Vanadiumporphyrine sollte sich aufgrund der vergleichbaren Ligandeigenschaften prinzipiell auch auf Vanadiumphthalocyanine übertragen lassen, auch wenn selektive Reaktionsbedingungen für die unlöslicheren Phthalocyanine schwieriger zu realisieren sein sollten.

1.3.3 Komplexe des Chroms

Durch Zyklisierungen von Phthalonitril mit Chromkomplexvorläufern werden Phthalocyanine der Typen $[\text{PcCr}]^{[89]}$ und $[\text{PcCrX}]^{[90]}$ ($\text{X} = \text{Halogen}$) erhalten. Die Umsetzung des freien Liganden $t\text{Bu}_4\text{PcH}_2$ mit CrCl_2 unter oxidativen Bedingungen zu $[t\text{Bu}_4\text{PcCrCl}]$ wurde ebenfalls beschrieben.^[91] Durch Oxidationen können auch Komplexe von Cr(IV) und Cr(V) erhalten werden, nicht aber von Cr(VI). In Schema 9 sind die synthetischen Zusammenhänge zwischen bekannten axial funktionalisierten Chromphthalocyaninen unterschiedlicher Oxidationsstufen zusammengefasst.



Schema 9: Synthese von axial funktionalisierten Chromphthalocyaninen. i: $\text{PN} + [\text{Cr}(\text{CO})_6]$, CNP/Benzol, 225 °C,^[89] ii: $\beta\text{-}[\text{PcCr}]$ an Luft,^[92] iii: $t\text{Bu}_4\text{PcH}_2$, CrCl_2 , DMF, Reflux,^[91] iv: PN , $\text{CrCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 300 °C,^[90] v: $[\text{PcCrCl} \cdot \text{H}_2\text{O}]$, KOH, Aceton/MeOH, Reflux,^[93] vi: $[\text{PcCr}(\text{OH})]$, Pyridin, 45 °C,^[93] vii: $[\text{PcCrCl}]$, $(n\text{Bu}_4\text{N})\text{OH}$, DCM, $\text{NH}_3(\text{g})$, $\text{Cl}_2(\text{g})$,^[90] viii: 1) $[\text{PcCrCl} \cdot \text{H}_2\text{O}]$, KOH, Aceton/MeOH, Reflux, 2) konz. HI, 3) $(n\text{Bu}_4\text{N})\text{X}$, Aceton.^[94]

$[\text{PcCr}]$ wird von Sauerstoff in der Abwesenheit von Wasser zu $[\text{PcCrO}]$ oxidiert.^[92] Der Axialligand in $[\text{PcCrCl}]^{[90]}$ kann im basischen Milieu gegen eine Hydroxidogruppe ausgetauscht werden. $[\text{PcCrOH}]$ dimerisiert bei höheren Temperaturen in einer Kondensationsreaktion zu $[\text{PcCr}-\mu\text{-O}-\text{CrPc}]$.^[93] In einer ähnlichen Reaktion kann $[\text{PcCrCl}]$ über das labile Zwischenprodukt $[\text{PcCr}(\text{OH})_2]^-$ in andere anionische *trans*-disubstituierte Komplexe des Typs $[\text{PcCrX}_2]^-$ überführt werden ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}$).^[94] Monoanionische Axialliganden mit zwei Koordinationsstellen wie N_3^- können auch verbrückend zwischen zwei Phthalocyaninen agieren, wodurch polymere Stränge ausgebildet werden.^[95] Chromnitridophthalocyanin $[\text{PcCrN}]$ kann ausgehend von $[\text{PcCrCl}]$ durch Oxidation mit Chlor in Gegenwart von Ammoniak erhalten werden.^[90]

Diese Zusammenfassung von Synthesemethoden zeigt, dass für axial funktionalisierte Chromphthalocyanine alle vier in Schema 7 erläuterten Synthesewege (Zyklisierung, Ligandaustausch, Oxidation und Metallierung) prinzipiell anwendbar sind.

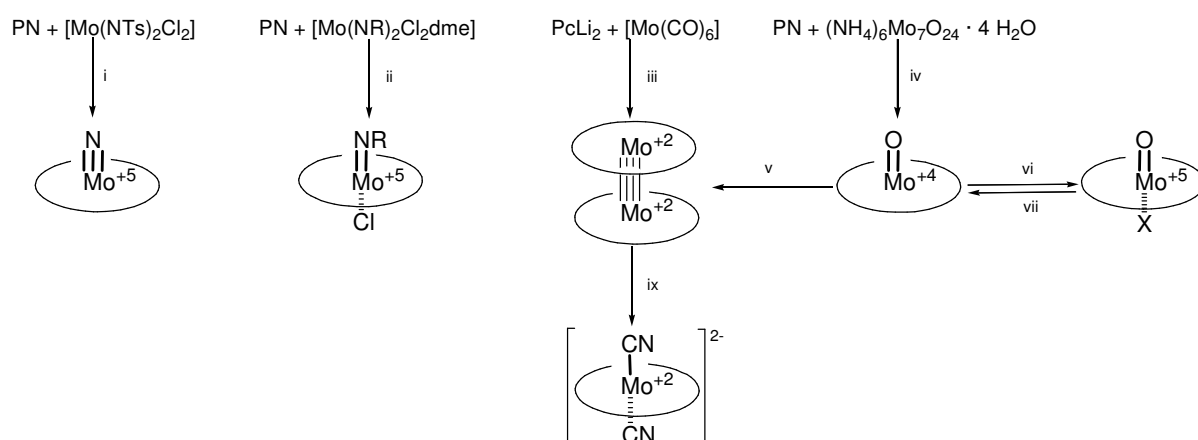
Ähnlich wie bei den Phthalocyaninen kommen auch Chromporphyrine in den Oxidationsstufen +II bis +V vor. Alle für Phthalocyanine bekannten axialen Funktionalitäten sind auch für Chromporphyrine beschrieben.^[96-98] Eine weitere interessante Substanzklasse sind die Chromimidoporphyrine $[\text{PorCr}(\text{NR})]$, welche durch Oxidation von $[\text{PorCr}]$ mit Arylaziden erhalten werden können.^[99] Diese reaktiven Imidokomplexe können in

Atomgruppentransferreaktionen mit Substraten wie Styroloxid, Triphenylphosphin oder Benzaldehyd umgesetzt werden.

1.3.4 Komplexe des Molybdäns

Molybdänoxidokomplexe mit makrozyklischen Liganden werden häufig als Modellsysteme für den Molybdän-Cofaktor in Enzymen wie Nitrogenase, Nitratreduktase oder Sulfitoxidase verwendet, obwohl in den Enzymen keine N_4 -Liganden vorkommen.^[100, 101] Das Metallzentrum ist hierbei verantwortlich für die Übertragung von Sauerstoffatomen. Das Metall durchläuft hierfür die Oxidationsstufen +IV, +V und +VI. Für Molybdänporphyrine wurden daher Modellsysteme in diesen Oxidationsstufen dargestellt und deren Reaktivität eingehend untersucht.

Die Untersuchung analoger Phthalocyanine ist komplizierter, da durch Zyklisierung von Phthalonitril nur Komplexe der Oxidationsstufen +IV und +V erhalten werden können (Schema 10). Die häufigste Reaktion ist die Umsetzung von Phthalonitrilen mit Ammoniumheptamolybdat zu $[PcMoO]$.^[102] Des Weiteren sind Nitridokomplexe $[PcMoN]$ ^[103] sowie Imidokomplexe $[PcMo(NR)Cl]$ ^[104] bekannt, welche durch Umsetzung von PN mit $[Mo(NR)_2Cl_2L_n]$ ($R = Ts, tBu, Mes$; $L = dme$; $n = 0, 1$) bei hohen Temperaturen erhalten werden.



Schema 10: Synthese unterschiedlicher Molybdänphthalocyanine, i: PN^R ($R = H, Alkyl$), $[Mo(NTs)_2Cl_2]$, 220 °C,^[103] ii: PN , $[Mo(NR)_2Cl_2dme]$ ($R = tBu, Mes$), 215 °C,^[104] iii: $[PcLi_2]$, $[Mo(CO)_6]$, Decalin, Reflux,^[14] iv: PN , $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, 270 °C, Vakuum,^[102] v: $[PcMoO]$, PPh_3 , 380 °C,^[14] vi: $[PcMoO]$, Br_2 oder $FeCl_3$, DCM (Reaktion in UV/Vis-Küvette),^[105] vii: $[PcMoOCl]$ oder $[PcMoOBr]$ aus vi, $NaBH_4$, DCM (Reaktion in UV/Vis-Küvette),^[105] ix: $[PcMo \equiv MoPc]$, $(nBu_4N)CN$, 180 °C.^[14]

Molybdänphthalocyanine anderer Oxidationsstufen können nicht durch Zyklisierung erhalten werden. Daher werden Metallierung, Oxidation/Reduktion und Ligandaustausch zur Darstellung angewendet (Schema 10). GORSCH *et al.* berichteten die Synthese einer Mo(II)-Spezies ausgehend von $[PcMoO]$.^[14] Unter Reduktion und Sauerstoffabstraktion durch PPh_3 wurde der zweikernige Komplex $[PcMo \equiv MoPc]$ erhalten, in dem eine Mo-Mo-Vierfachbindung vorliegt. Dieses Produkt kann außerdem durch eine Komplexbildung von $[Mo(CO)_6]$ mit $[PcLi_2]$ erhalten werden, wobei aufgrund der komplexen Redoxreaktionen

auch PcH_2 und $[\text{PcMoO}]$ entstehen. Durch Umsetzung von $[\text{PcMo}\equiv\text{MoPc}]$ mit Ammoniumcyanid kann die Vierfachbindung gebrochen und der dianionische Komplex $[\text{PcMo}(\text{CN})_2]^{2-}$ erhalten werden. NYOKONG *et al.* beschrieben die Oxidation von $[\text{PcMoO}]$ mit FeCl_3 oder Brom zu $[\text{PcMoOX}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), obwohl die Produkte nicht isoliert und lediglich spektroskopisch charakterisiert wurden.^[105] UV/Vis-spektroskopisch konnte ebenfalls die Rückreaktion durch Reduktion mit NaBH_4 beobachtet werden.

Wie auch für andere Metalle ist die Koordinationschemie von Molybdänporphyrinen deutlich weiter entwickelt als die der Molybdänphthalocyanine. So ist $[\text{PorMoCl}_2]$ ein vielseitiges Ausgangsmaterial für die Synthese von Imidokomplexen $[\text{PorMo}(\text{NR})]$ ^[106] oder des Tolankomplexes $[\text{PorMo}(\text{PhCCPh})]$,^[107] in dem ein Metallacyclopropenring enthalten ist. $[\text{PorMo}(\text{PhCCPh})]$ kann durch Ligandaustausch in Sulfido- und Selenidokomplexe des Typs $[\text{PorMoE}]$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) überführt werden.^[108]

1.4 Anwendungsgebiete von Phthalocyaninen und Pyrazinoporphyrinen

Im Jahr 2011 wurden weltweit ca. 80.000 t Phthalocyanine hergestellt.^[109] Das große industrielle Interesse an Phthalocyaninen begründet sich in den attraktiven optoelektronischen Eigenschaften, der leichten Zugänglichkeit, der hohen thermischen und chemischen Stabilität sowie der Ungiftigkeit. Als Pigmente werden die α -, β - und ε -Modifikationen von $[\text{PcCu}]$ unter dem Namen C. I. PIGMENT BLUE 15 vertrieben.^[110]

Die optischen Eigenschaften von Phthalocyaninen wurden in Abschnitt 1.1.4 beschrieben. Durch die Absorption von sichtbarem Licht wird ein Elektron aus dem HOMO ins LUMO angeregt. Das Molekül hat nun mehrere Möglichkeiten, die aufgenommene Energie wieder abzugeben (Abbildung 12).

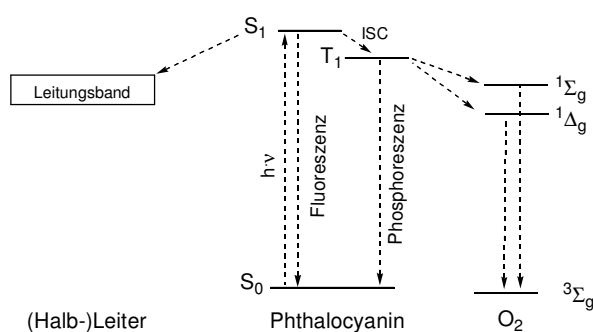


Abbildung 12: Mögliche Energieübertragungswege für angeregte Phthalocyanine. ISC = *inter system crossing*.

Aus dem angeregten S_1 -Niveau kann ein Elektron in das Leitungsband eines Leiters oder Halbleiters übergehen. Dieser Prozess der Ladungstrennung ist wichtig für den Einsatz von Phthalocyaninen in Solarzellen, welcher in Abschnitt 1.5 eingehend diskutiert wird. Die Energie kann aus dem S_1 -Niveau auch in Form von Fluoreszenz abgegeben werden.^[111] Des

Weiteren kann der S_1 -Zustand durch *inter system crossing* (ISC) in den Triplett-Zustand T_1 übergehen.

Aus dem angeregten T_1 -Niveau bestehen nun zwei Wege der Relaxation: Die Energie kann in Form von Licht durch Phosphoreszenz abgegeben werden.^[28] Der zweite Weg der Relaxation aus dem T_1 -Niveau ist der Energieübertrag auf ein anderes Molekül. Das Chromophor agiert in diesem Fall als Photosensibilisator. Des Weiteren sind Phthalocyanine aufgrund ihrer nichtlinearen optischen Eigenschaften interessante Materialien für Anwendungen in optischen Limitern (OL). Im Folgenden werden Anwendungen in der photodynamischen Therapie (PDT), als optische Limiter (OL) und in der Halbleitertechnik näher erläutert.

1.4.1 Photosensibilisatoren in der PDT

Porphyrine und verwandte Verbindungen sind in der Lage, durch Energieübertragung aus dem angeregten T_1 -Niveau auf Sauerstoff den reaktiven Singulett-Sauerstoff zu bilden, welcher in der photodynamischen Krebstherapie (PDT) für die Zerstörung von malignen Zellen verantwortlich ist.^[112] Das einzige bislang zugelassene porphyrinbasierte Medikament zur PDT ist Photofrin®.^[113] Aufgrund der Nebenwirkungen wie der anhaltenden Lichtempfindlichkeit der Patienten und dem energiereichen Bestrahlungslicht (~ 500 nm) besteht weiter Bedarf an der Entwicklung eines verbesserten Medikaments. Phthalocyanine und Pyrazinoporphyrine bieten hierbei den Vorteil, dass die Bestrahlung von Patienten mit energieärmerem Licht (~ 620 nm) möglich wäre, da die Hauptabsorptionsbande im energieärmeren, längerwelligen Bereich liegt. Außerdem dringt längerwelliges Licht tiefer in menschliches Gewebe ein, was ein weiteres Argument für die Verwendung von Pc- und Ppz-Komplexen darstellt.

Mit Hinblick auf physiologische Anwendungen werden hauptsächlich Phthalocyanine und Pyrazinoporphyrine mit Zink, Magnesium oder Aluminium als Zentralmetall untersucht.^[55] Typischerweise werden Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_F von etwa 0.2 gemessen, während die Quantenausbeute der Singulett-Sauerstoffproduktion Φ_Δ 0.7 erreicht.^[55, 114, 115] Die Werte für Φ_Δ sind somit vergleichbar mit denen von Photofrin®, welches eine Quantenausbeute der Singulett-Sauerstoffproduktion von 0.57 aufweist.^[55]

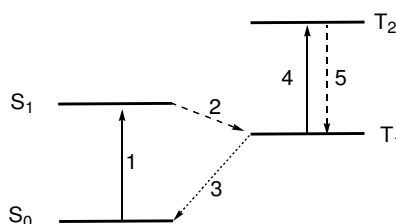
1.4.2 Nichtlineare Optik und optische Limiter

Wird das Phthalocyanin-Grundgerüst mit Donor- und Akzeptorgruppen substituiert, so kann ein intramolekularer *charge transfer* auftreten. Derart substituierte A_3B - oder A_2B_2 Pcs sind daher interessante Materialien für nichtlineare optische (NLO) und optoelektronische Anwendungen (vgl. Abschnitt 1.1.3).^[35] Wegen der starken dipolaren Wechselwirkungen der aromatischen Systeme zeigen solche Verbindungen Selbstorganisation. Durch Anlegen

eines äußeren elektrischen Feldes kann eine Polarisation induziert werden, welche die optischen Eigenschaften des Materials in Abhängigkeit von der Feldstärke verändert.

Die Untersuchung von optischen Limitern (OL) stellt ein weiteres Forschungsgebiet dar, in dem Phthalocyanine angewendet werden können.^[116] Optische Limiter dienen zum Lichtschutz, da ihre Lichtdurchlässigkeit mit zunehmender Intensität des eingestrahnten Lichts drastisch abnimmt. Angewendet in Schutzbrillen können OL-Materialien das menschliche Auge somit vor Schaden durch zu intensive Lichteinstrahlung (z. B. durch Laserlicht) bewahren.

Das Funktionsprinzip von optischen Limitern ist in Schema 11 skizziert. Durch die Aufnahme eines Photons wird der Singulettgrundzustand S_0 zum S_1 -Zustand angeregt (1). Wenn aus diesem Zustand das *inter system crossing* (2) schnell abläuft, wird der angeregte Triplettzustand T_1 populiert. Bei geringer Lichteinstrahlung und somit geringer Population des T_1 -Zustands wird durch den langsamen Prozess der Phosphoreszenz (3) der Grundzustand wiederhergestellt. Mit zunehmender Lichteinstrahlung erhöht sich allerdings die Wahrscheinlichkeit, dass der T_1 -Zustand durch Aufnahme eines weiteren Photons in den T_2 -Zustand angeregt wird (4), bevor die Relaxation stattfinden kann. Durch Fluoreszenz aus dem T_2 -Zustand (5) wird der T_1 -Zustand schnell regeneriert. Somit wird bei starker Lichteinstrahlung eine Sättigung des T_1 -Zustandes erreicht, wodurch die optischen Eigenschaften des Materials verändert werden.



Schema 11: Funktionsprinzip eines optischen Limiters. 1: Absorption aus dem Grundzustand, 2: *inter system crossing* (schnell), 3: Phosphoreszenz (langsam), 4: Absorption aus dem angeregten Zustand, 5: Fluoreszenz des angeregten Zustands (schnell).^[116]

In den paramagnetischen Vanadylverbindungen [PcVO] und [PpzVO] läuft das *inter system crossing* schneller ab als in den diamagnetischen Titanylverbindungen [PcTiO] und [PpzTiO], weshalb die Vanadiumverbindungen besser zur Anwendung als optische Limiter geeignet sind.^[42] Des Weiteren zeigen Pyrazinoporphyrazine im Allgemeinen bessere OL-Eigenschaften als analoge Phthalocyanine.^[42] Die Einführung von axialen Substituenten wirkt sich ebenfalls günstig auf die OL-Eigenschaften aus.^[66]

1.4.3 Phthalocyanine als optische Halbleitermaterialien

Unsubstituierte Phthalocyanine [PcM] sind klassische p- oder Lochleiter. Durch die Einführung elektronenziehender Reste wie im perfluorierten [F₁₆PcCu] kann das LUMO allerdings so weit abgesenkt werden, dass ein n- oder elektronenleitendes Material erhalten

wird.^[117] Aufgrund dieser vielseitigen Halbleitereigenschaften finden Phthalocyanine Anwendung in verschiedenen Bereichen der Optoelektronik. Industriell werden sie als optische Datenspeichermaterialien in einfach beschreibbaren CDs^[118] und im xerographischen Prozess eingesetzt,^[46] wo das früher verwendete, giftige Selen als Photohalbleiter ersetzt werden konnte. Des Weiteren sind Phthalocyanine interessante Halbleitermaterialien für den Aufbau von organischen Feldeffekttransistoren (OFET).^[119]

Die Halbleitereigenschaften von Phthalocyaninen sind in großem Maße abhängig von der Anordnung der Makrozyklen im Festkörper (Abschnitt 1.1.5). In kolumnar gestapelten Phthalocyaninen ist eine Überlappung der π -Systeme benachbarter Moleküle möglich, wodurch Löcher (in p-Leitern) oder Elektronen (in n-Leitern) durch das Material geleitet werden können.^[120] Eine ideale Überlappung wird erreicht, wenn die Metallzentren entlang eines Stapels nicht gegeneinander verschoben sind. Da Phthalocyanine häufig in *slipped-stacked*-Strukturen kristallisieren, wird dieser Idealfall selten erreicht, kann jedoch z. B. durch Dotierung herbeigeführt werden (Abbildung 13). So wurde für undotiertes β -[PcNi] eine Leitfähigkeit σ von 10^{-11} S/cm gemessen. Durch Dotierung mit Iod wird die ionische Verbindung [PcNi]I₃ gebildet, welche stapelförmig kristallisiert und eine Leitfähigkeit von 260-750 S/cm aufweist.^[121] Die Größenordnung der Leitfähigkeit ist vergleichbar mit der des Halbleitermetalls Germanium (2000 S/cm),^[122] weshalb [PcNi]I₃ auch als organisches Metall bezeichnet wird.

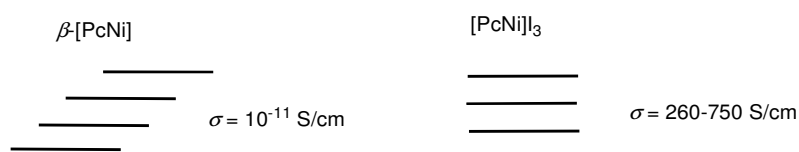


Abbildung 13: Anordnung der Makrozyklen in β -[PcNi] und [PcNi]I₃ sowie die entsprechenden Leitfähigkeiten σ .^[121]

Eine Methode zur Darstellung von intrinsisch elektrisch leitfähigen Phthalocyaninen besteht in der Verbrückung der Zentralmetalle durch Axialliganden.^[120] Für das tetrazinverbrückte Naphthalocyaninpolymer [NpcFe(tz)]_n (Npc = Naphthalocyanin, tz = Tetrazin) wurde eine Leitfähigkeit von 0.3 S/cm gefunden, ohne dass eine Dotierung nötig war.

Generell ist zu beachten, dass die Leitfähigkeit von Phthalocyaninen unter Lichteinstrahlung steigt. Dies liegt an der lichtinduzierten Anregung eines Elektrons aus dem HOMO in das LUMO (Abbildung 12). So wird für [PcTiO] die Dunkelleitfähigkeit $\sigma_D = 2 \cdot 10^{-13}$ S/cm unter Beleuchtung deutlich auf $\sigma_{\text{Photo}} = 2.4 \cdot 10^{-9}$ S/cm erhöht.^[123] Aufgrund der geringeren Aggregation im Festkörper wird die Leitfähigkeit durch sterisch anspruchsvolle Substituenten am Liganden üblicherweise um mehrere Größenordnungen gesenkt.^[123] Die alkylsubstituierte Verbindung [(C₆H₁₁)₈PcTiO] weist daher nur eine Photoleitfähigkeit von $\sigma_{\text{Photo}} = 7 \cdot 10^{-12}$ S/cm auf.

1.5 Anwendung in Farbstoffsolarzellen

In Zeiten des wachsenden Energiebedarfs ist die Gesellschaft auf die zuverlässige Versorgung mit günstiger Energie aus nachhaltigen Quellen angewiesen. Die größten Energielieferanten in Deutschland waren im Jahr 2011 die fossilen Brennstoffe Erdöl (33.8%) und Erdgas (20.6%).^[124] Kernenergie (8.8%) und erneuerbare Energien (10.8%) haben geringere Anteile am Energiemix. Vergleicht man die Zahlen allerdings mit den Werten des Vorjahres 2010 (Erdöl: 33.4%, Erdgas: 21.8%, Kernenergie: 10.9%, erneuerbare Energien: 9.9%), so wird deutlich, dass die fossilen oder nuklearen Energien rückläufig sind, während erneuerbare Energien immer weiter ausgebaut werden. Dies hat nach den Beschlüssen der Bundesregierung zur Energiewende besondere Wichtigkeit erlangt.^[125] Die Treibhausemissionen Deutschlands sollen verglichen mit dem Wert von 1990 um 40% (bis 2020) bzw. 80% (bis 2050) reduziert werden. Dieses ambitionierte Ziel in Verbindung mit dem von Deutschland beschlossenen Atomausstieg erklärt die Notwendigkeit des Ausbaus der erneuerbaren Energiequellen sowie deren Effizienzsteigerung, um die Energieversorgung weiterhin gewährleisten zu können.

Im Jahr 1954 wurde die erste siliziumbasierte Solarzelle entwickelt, welche eine Effizienz η von 6% aufwies.^[126] Durch die stetige Weiterentwicklung können für η mittlerweile Werte von $\sim 20\%$ erreicht werden,^[127] was zur Kommerzialisierung und alltäglichen Anwendung der Zellen geführt hat.

Zur optimalen Funktion einer Si-Solarzelle wird hochreines, monokristallines Silizium benötigt. Da Silizium als zweithäufigstes Element in der Erdkruste vorkommt,^[128] ist die Verfügbarkeit des Materials nahezu unbegrenzt. Allerdings sind die Siliziumherstellung aus SiO_2 , Reinigung und Kristallisation energieaufwendige Prozesse, welche die Produktion der Solarzellen verteuern. Durch diesen Energiebedarf sind diese Prozesse außerdem abhängig von fossilen Brennstoffen. Ein weiterer Nachteil siliziumbasierter Solarzellen ist die fehlende Flexibilität der Solarmodule. Dies führt dazu, dass Si-Solarzellen üblicher Weise in Form von rechteckigen Paneelen auf Dächern oder in Solarparks angeordnet sind.

Eine interessante Alternative bieten Farbstoffsolarzellen, in welchen Metallkomplexe oder organische Moleküle als Sensibilisatoren bzw. Elektronendonoren verwendet werden. Je nach Bauweise wird ein Elektron aus dem Sensibilisator an einer inneren Grenzfläche (*heterojunction*) auf ein Akzeptormaterial übertragen. Den bekanntesten Bautyp von DSSCs stellt die GRÄTZEL-Zelle dar, in welcher ein nanoporöses Halbleitermetalloxid als Akzeptormaterial eingesetzt wird.^[129] Die Sensibilisatoren werden häufig über Carboxylatgruppen kovalent an das Metalloxid angebunden. In *bilayer* und *bulk heterojunction solar cells* besteht hingegen keine kovalente Bindung zwischen Donor- und Akzeptormaterial.^[130] Aufbau, Funktionsprinzip und Kenngrößen von *bilayer heterojunction solar cells* sowie GRÄTZEL-Zellen werden im folgenden Abschnitt eingehend beschrieben.

Die Vorteile von Farbstoffsolarzellen liegen in der einfachen, kostengünstigen Herstellung der einzelnen Bauelemente sowie der aussichtsreichen Möglichkeit der Herstellung von

flexiblen kunststoffbasierten Zellen. Die größten Nachteile bestehen in der vergleichsweise geringen Effizienz ($\eta \sim 11\%$) sowie der nicht immer gewährleisteten Langzeitstabilität.

1.5.1 Heterojunction Solar Cells

Aufgrund der Eigenschaften als optische Halbleitermaterialien entwickelte TANG im Jahr 1986 die erste *bilayer heterojunction solar cell* basierend auf [PcCu] als Donormaterial und dem Perylenderivat PTCBI als Akzeptormaterial (Abbildung 14).^[131] Nach der Anregung des Phthalocyanins und der Migration des Exzitons erfolgt die Ladungstrennung an der Grenzfläche (*heterojunction*) zum Akzeptormaterial.^[130, 132] Basierend auf diesem Prinzip wurden unterschiedliche Donor- und Akzeptormaterialien getestet,^[130] wobei besonders Fullerene interessante Akzeptormaterialien darstellen.^[133, 134]

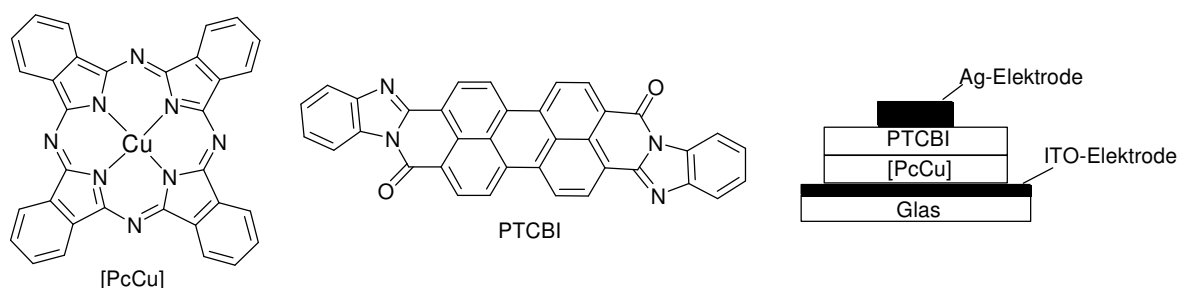


Abbildung 14: Aufbau einer *bilayer heterojunction solar cell*.^[131]

Ein Nachteil von *bilayer heterojunction solar cells* ist deren geringe Effizienz.^[130] Die Donor- und Akzeptorschichten müssen eine ausreichende Dicke aufweisen, um effektiv Licht sammeln zu können. Aufgrund der Schichtdicke und der in organischen Halbleitermaterialien oftmals geringen Exzitonendiffusionslängen können die gebildeten Exzitonen nicht bis zur Grenzfläche diffundieren, sodass keine effiziente Ladungstrennung erfolgen kann. Um dieses Problem zu umgehen, wurden *bulk heterojunction solar cells* entwickelt, in denen ein Blend aus Donor- und Akzeptormaterial eingesetzt wird. Die somit für eine [PcCu]/C₆₀-basierte *bulk heterojunction solar cell* erreichte Effizienz von $\eta = 2.56\%$ ^[135] ist deutlich besser als die von TANG erzielte Effizienz von $\eta = 0.95\%$ in der *bilayer heterojunction solar cell*.^[131] Dennoch liegen die Effizienzen bislang deutlich unterhalb derjenigen, die mit GRÄTZEL-Zellen erreicht werden können ($\eta \sim 11\%$, Abschnitt 1.5). Vorteile von *heterojunction solar cells* bestehen hingegen in der einfachen Bauweise sowie der Möglichkeit zur Herstellung von Donor-Akzeptor-Blends durch Gasphasenabscheidung oder aus Lösungen.

1.5.2 Funktionsweise der GRÄTZEL-Zelle

Der prinzipielle Aufbau einer GRÄTZEL-Zelle ist in Abbildung 15 skizziert.^[129] Als Elektroden- und Trägermaterial fungieren meist Glasplatten, die mit leitendem, transparentem Zinnoxid (CTO, *conducting tin oxide*) beschichtet sind. Am häufigsten wird hierbei Indiumzinnoxid

(ITO) verwendet. Auf der Anode ist eine Schicht nanoporöses Titanoxid aufgebracht, auf welchem die Farbstoffmoleküle adsorbiert sind. Zwischen den Elektroden befindet sich ein Elektrolyt, der ein Redoxpaar, üblicherweise I^-/I_3^- , enthält. Die Kathode ist mit einem Metall, meist Platin, bedampft. Kathode und Anode sind elektrisch miteinander verbunden, wodurch ein Verbraucher mit Strom versorgt werden kann.

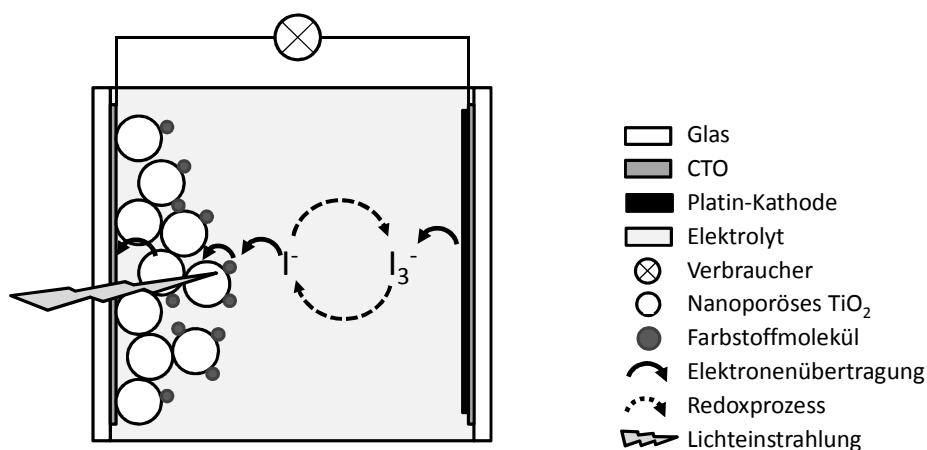


Abbildung 15: Aufbau einer GRÄTZEL-Zelle.^[129]

Die GRÄTZEL-Zelle erzeugt Strom, wenn Licht durch die transparente Anode in die Zelle eintritt und ein Farbstoffmolekül anregt. Das angeregte Elektron geht nun vom LUMO des Chromophors in das Leitungsband des Titanoxids über. Von hier fließt die Ladung über die Anode zum Verbraucher. Das nun positiv geladene Farbstoffmolekül wird von I^- unter Bildung von I_3^- zum neutralen Chromophor reduziert und kann erneut durch Licht angeregt werden. I_3^- wird nun an der Kathode durch Aufnahme von Elektronen wieder zu I^- reduziert, wodurch ein geschlossener Stromkreis entsteht.

Das maximal von einer GRÄTZEL-Zelle lieferbare elektrische Potential V_{OC} (*open circuit voltage*) wird durch die Potentiale der einzelnen Komponenten bestimmt (Abbildung 16).^[136] V_{OC} ergibt sich aus der Potentialdifferenz zwischen dem Redoxmediator (meist I^-/I_3^-) und dem Halbleiter und kann daher nur durch Austausch einer der beiden Komponenten vergrößert werden. So kann beispielsweise der Austausch des I^-/I_3^- Redoxpaares ($E_0 = 0.35$ V) gegen Co^{3+}/Co^{2+} ($E_0 = 0.54$ V für $[Co(bipy)_3]$) die erreichbare Leistung erhöhen.^[137, 138] Die Effizienz einer GRÄTZEL-Zelle hängt allerdings nicht nur vom Potential V , sondern auch von der Stromdichte I ab. Diese wird ihrerseits durch die Elektronenübertragungsprozesse in der Zelle beeinflusst. Hierfür ist wichtig, dass der eingesetzte Farbstoff durch Sonnenlicht effizient in den angeregten Zustand S^* übergeht, und im Folgenden das Elektron auf den Halbleiter überträgt. Ein direkter Kontakt zwischen Chromophor und Halbleiter und eine dadurch bedingte günstige Orbitalüberlappung sind hierfür essenziell. Außerdem müssen alle gewünschten Elektronentransferprozesse schneller ablaufen als die unerwünschten Desaktivierungsprozesse.

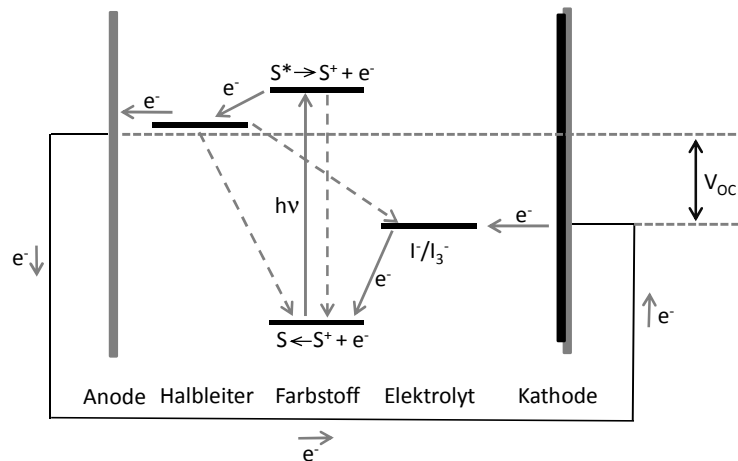


Abbildung 16: Vereinfachtes Energiediagramm einer DSSC. Durchgängige Pfeile beschreiben gewünschte Prozesse, gestrichelte Pfeile unerwünschte Nebenreaktionen.^[136]

Abbildung 17 zeigt die Strom-Spannungs-Kennlinie einer beleuchteten Solarzelle.^[130] Die Stromdichte wird in Abhängigkeit von der Spannung gemessen. Hieraus ergeben sich die Kenngrößen I_{Max} , V_{Max} , P_{Max} , I_{SC} , V_{OC} und FF, aus denen die Effizienz η berechnet werden kann. I_{SC} (SC = *short circuit*) bezeichnet den Kurzschlussstrom bei $V = 0$, während V_{OC} die Leerlaufspannung bei $I = 0$ angibt. I_{Max} und V_{Max} bezeichnen die Werte, für die das Produkt $I \cdot V$ den maximalen Wert erreicht. Dies entspricht der maximal von der Zelle gelieferten elektrischen Leistung $I_{max} \cdot V_{max} = P_{Max}$. Aus dem Verhältnis der theoretisch maximal erreichbaren Leistung $I_{SC} \cdot V_{OC}$ zur tatsächlichen Maximalleistung P_{Max} errechnet sich der *fill factor* $FF = (I_{Max} \cdot V_{Max}) / (I_{SC} \cdot V_{OC})$. Zur Berechnung der Effizienz muss auch die Leistung des eingestrahnten Lichts P_{In} berücksichtigt werden: $\eta = (I_{Max} \cdot V_{Max}) / P_{In} = (I_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF) / P_{In}$.

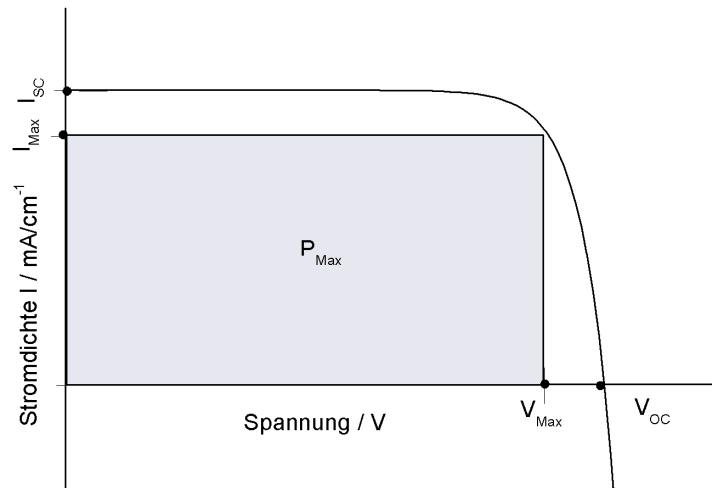


Abbildung 17: Strom-Spannungskurve einer Solarzelle.^[130]

1.5.3 Farbstoffe in DSSCs

Ein geeigneter Farbstoff für DSSCs muss verschiedene Voraussetzungen erfüllen:

- Er muss im Wellenlängenbereich des Sonnenlichts möglichst starke Absorption zeigen.
- Die energetische Lage des HOMO- bzw. LUMO-Niveaus muss mit den Potentialen des Halbleiters bzw. des Redoxmediators korrelieren (Abbildung 16).
- Der Elektronentransfer vom Chromophor auf den Halbleiter muss durch eine geeignete Überlappung der Orbitale begünstigt sein.
- Die Ladungstrennung sollte durch die Polarisierbarkeit des Chromophors begünstigt sein (*push-pull*-System).

Auf Basis von Koordinationsverbindungen und organischen Molekülen wurden Farbstoffe entwickelt, welche diese Voraussetzungen erfüllen und erfolgreich in DSSCs eingesetzt werden können. Eine umfassende Zusammenfassung von Farbstoffen wurde von HAGFELD *et al.* erstellt.^[136]

Vertreter der beiden am häufigsten eingesetzten Farbstoffklassen sind in Abbildung 18 gezeigt. Es handelt sich um oktaedrische Rutheniumkomplexe mit Pyridylliganden sowie um rein organische Trisarylamine. Die gezeigten Moleküle sind im Bezug auf die Effizienz in Solarzellen die momentanen Spitzenreiter ihrer jeweiligen Klassen mit 11.1% für N749 und 9.8% für C217.^[136] Während in den Rutheniumkomplexen sowohl ligandzentrierte π - π^* -Übergänge als auch *metal to ligand charge transfer*-Übergänge (MLCT) zur Absorption beitragen, spielen in den rein organischen Farbstoffen ausschließlich π - π^* -Übergänge eine Rolle.^[139] Trisarylamine eignen sich unter Anderem aufgrund der geringen Reorganisationsenergie zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand besonders gut als Sensibilisatoren. Durch eine geringe Reorganisationsenergie wird der Energieverlust minimiert und der Elektronenübergang nach der MARCUS-Theorie begünstigt.^[140] Obwohl nach wie vor Komplexe des Edelmetalls Ruthenium die besten Effizienzen erzielen, kommt den rein organischen Farbstoffen mehr und mehr Bedeutung zu. Vielfältig substituierte organische Moleküle können aus günstigen Ausgangsverbindungen erhalten werden und überzeugen durch die im Allgemeinen hohen Absorptionskoeffizienten.

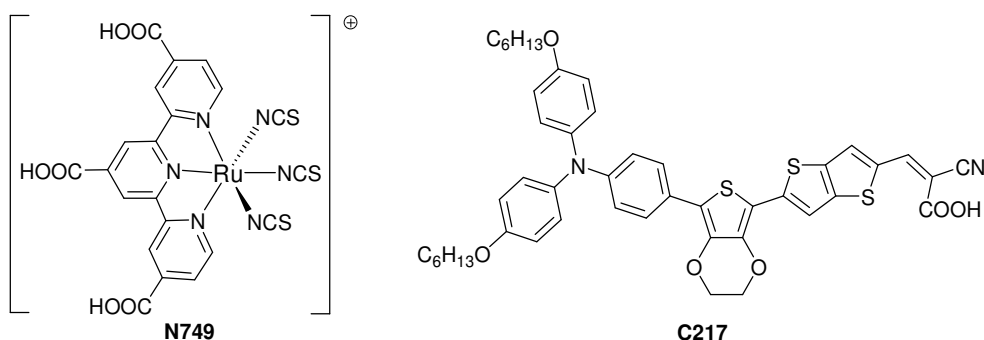


Abbildung 18: Strukturen der Farbstoffe N749 und C217.^[136]

Zur kovalenten Anbindung der Farbstoffe auf Titanoxid sind Carboxylatankergruppen an den elektronenarmen Positionen der Moleküle angebracht. Die Ankergruppen sind über ein konjugiertes π -System direkt mit dem Chromophor verbunden. Der Elektronenübergang zum TiO_2 wird zusätzlich erleichtert, wenn gegenüber dem elektronenarmen Akzeptorteil (A) des Moleküls ein elektronenreicher Donor (D) vorhanden ist. In C217 entspricht der Arylaminoteil dem Donor, während die Thiophen-Thienothiophenbrücke die Konjugation zum Cyanoacrylatanker, welcher den Akzepterteil (A) darstellt, gewährleistet. Die somit induzierte Polarisierung des Moleküls (*push-pull*) wirkt sich positiv auf die erzielbaren Effizienzen aus. In organischen Farbstoffen werden daher gezielt D- π -A-Strukturen aufgebaut. Hierbei zeigte sich, dass Thiopheneinheiten die Konjugation zwischen Donor- und Akzepterteil begünstigen. Des Weiteren verläuft der Elektronenübergang über Cyanoacrylatankergruppen in der Regel effizienter als über reine Carboxylatgruppen.^[141]

Komplexe makrozyklischer Liganden wie Porphyrine oder Phthalocyanine finden aufgrund ihres Absorptionsverhaltens sowie ihrer strukturellen Vielfalt ebenfalls Beachtung als Farbstoffe in DSSCs.^[136] Die in Abbildung 19 gezeigten Zinkkomplexe erzielten in Farbstoffsolarzellen Effizienzen von 7.1% im Fall des Tetratolylporphyrins^[142] und sogar 11.0% im Fall des *push-pull*-substituierten Diarylaminoporphyrins.^[143]

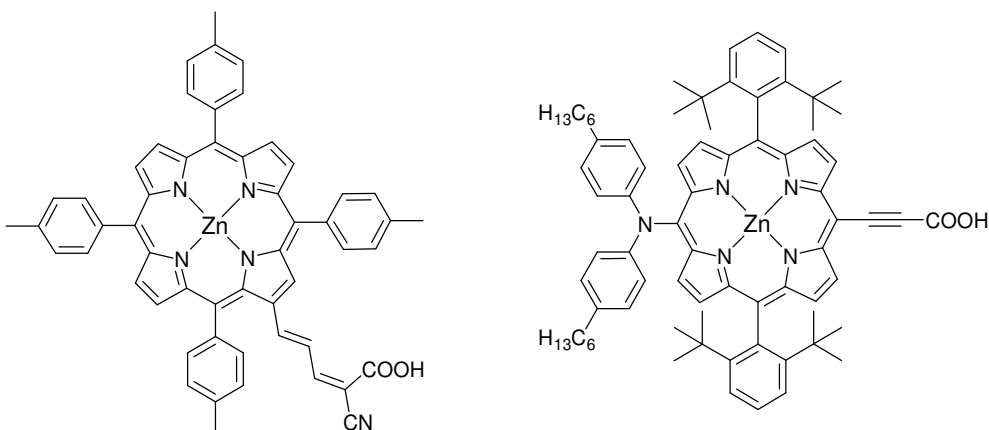


Abbildung 19: Porphyrinfarbstoffe für die Anwendung in DSSCs.^[142, 143]

Sowohl für Porphyrine als auch für Phthalocyanine wird außer der Anbindung des Chromophors an TiO_2 über die Peripherie des Makrozyklus auch die Anbindung über einen

axial am Metall gebundenen Linker untersucht.^[136] Beispiele für Phthalocyanine mit äquatorialen und axialen Ankergruppen sind in Abbildung 20 gezeigt. In dem von REDDY *et al.* entwickelten unsymmetrischen Zinkphthalocyanin sind drei der Isoindolineinheiten mit elektronenschiebenden *Tert*butylgruppen substituiert, während die vierte Isoindolineinheit den elektronenziehenden Carboxylatanker trägt.^[144] Mit diesem Farbstoff konnte eine Effizienz von 3.1% erreicht werden. Der vierfach *tert*butylsubstituierte Titankomplex trägt in der axialen Position einen 4-Carbonsäurecatecholatligenanden und erreicht eine Effizienz von 0.2%.^[145] Beide Komplexe sind mit sterisch anspruchsvollen *Tert*butylgruppen substituiert, da dies erstens die Löslichkeit der Pcs erhöht und zweitens die Aggregation der Moleküle auf dem TiO₂ verringert. Durch Aggregation werden unerwünschte Desaktivierungsprozesse des angeregten Moleküls begünstigt.

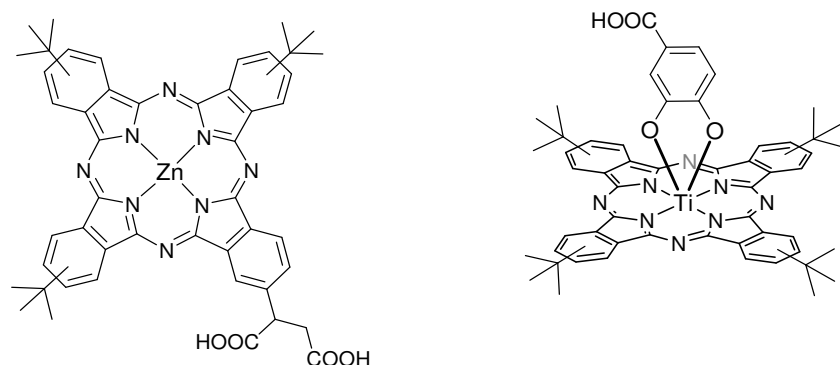


Abbildung 20: Phthalocyaninkomplexe mit äquatorialen^[144] und axialen^[145] Ankergruppen zur Anbindung an TiO₂.

Obwohl Phthalocyanine bislang nicht an die Effizienzen der restlichen Farbstoffklassen in DSSCs heranreichen, bieten sie einige interessante Vorteile, welche das anhaltende Interesse an Phthalocyaninkomplexen erklären. Zum einen liegt das Absorptionsmaximum von Phthalocyaninen im nahen Infrarotbereich (Abschnitt 1.1.4). In diesem Wellenlängenbereich ist die auf der Erde eintreffende Sonnenstrahlung am intensivsten,^[136] was eine Nutzung dieses langwelligen Lichts in Solarzellen besonders attraktiv macht. Porphyrine und organische Farbstoffe absorbieren oberhalb von 650 nm üblicherweise nicht besonders effektiv. Ein weiterer Vorteil von Phthalocyaninen ist ihre chemische und thermische Stabilität, weshalb sie auch als Chromophore in anderen Solarzellentypen wie *bulk heterojunction cells* oder *bilayer cells* untersucht werden (Abschnitt 1.5.1).^[130]

2 Ergebnisse und Diskussion

Der Ergebnisteil ist in mehrere Abschnitte unterteilt. Abschnitt 2.1 befasst sich mit der Synthese von substituierten Dinitrilen, welche zu makrozyklischen Komplexen umgesetzt werden können. In Abschnitt 2.2 werden Synthesestrategien zur Darstellung von axial funktionalisierten Pc-, Pc[#]- und Ppz[#]-Komplexen des Titans, Vanadiums, Chroms und Molybdäns thematisiert. Die Synthese und optischen Eigenschaften von symmetrischen und unsymmetrischen Liganden sowie deren Zinkkomplexen werden in Abschnitt 2.3 diskutiert. In Abschnitt 2.4 werden die Fluoreszenzeigenschaften der in Abschnitt 2.3 vorgestellten Verbindungen diskutiert. Abschließend werden in Abschnitt 2.5 die Ergebnisse zur Anwendbarkeit der neuen Komplexe in Farbstoffsolarzellen beschrieben.

2.1 Organische Vorläufer

Im Fokus der Arbeit lag die Synthese von unsubstituierten sowie substituierten Phthalocyaninen und Pyrazinoporphyrinen. Die Substituenten sollten einerseits die Löslichkeit der Komplexe erhöhen, weshalb Phthalonitril PN[#]^[1] sowie das neue Pyrazindinitril PyzDN[#] eingesetzt wurden. Des Weiteren sollte durch die Substitution die Anbindung der Makrozyklen an eine metalloxidische Halbleiteroberfläche ermöglicht werden. Hierzu wurde das thiophen- und carboxylsubstituierte Pyrazindinitril PyzDN^{TOEt} entwickelt. Die Strukturen der Dinitrile ist in Abbildung 21 gezeigt.

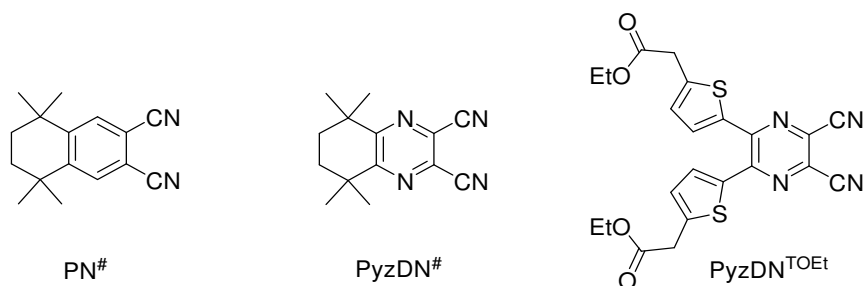


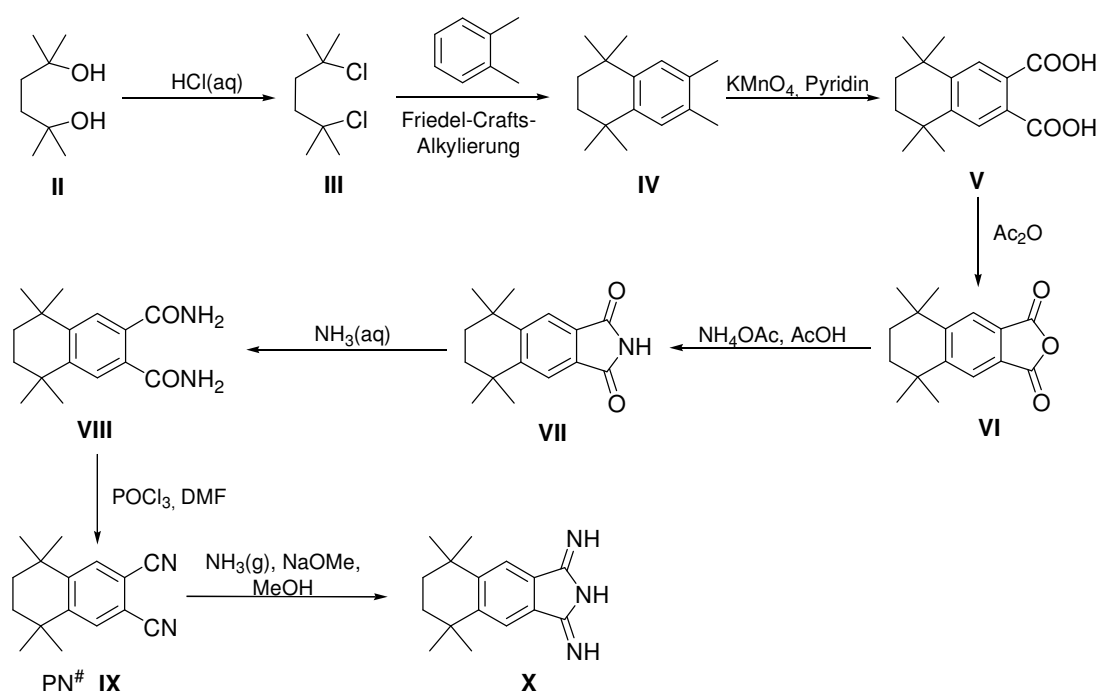
Abbildung 21: Strukturen der Dinitrilzielverbindungen.

2.1.1 Synthesen von PN[#], PyzDN[#] und PyzDN^{TOEt}

Das tetramethylcyclohexylsubstituierte Dinitril PN[#] wurde von MIKHALENKO *et al.* erstmalig beschrieben und zu Phthalocyaninen (Pc[#]H₂, [Pc[#]Zn], [Pc[#]Co] und [Pc[#]VO]) umgesetzt.^[1] Der sterische Anspruch des Moleküls ist mit dem des häufig eingesetzten 4-*Tert*butylphthalonitrils vergleichbar, weshalb die erhaltenen Phthalocyanine ähnlich gut

löslich sind. Allerdings werden aufgrund der C_{2v} -Symmetrie von $PN^{\#}$ isomerenreine Makrozyklen erhalten. Dies hat den Vorteil, dass in 1H -NMR-Spektren von $PN^{\#}$ oder $[Pc^{\#}M]$ nur drei Singulets zu beobachten sind und die Auswertung dadurch stark vereinfacht wird. Außerdem wird durch die Isomerenreinheit der Phthalocyanine deren Kristallisation und Strukturaufklärung ermöglicht.

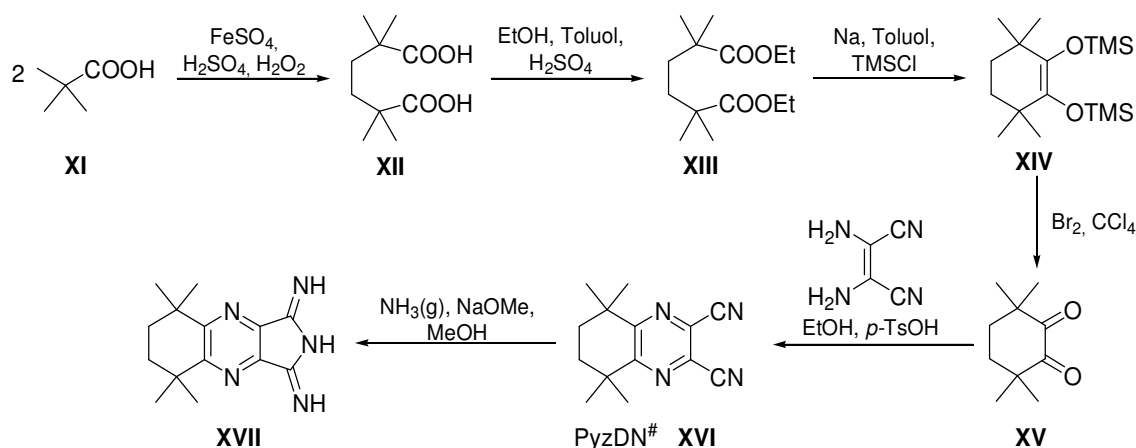
Die Synthese von $PN^{\#}$ ist in Schema 12 gezeigt. Ausgehend von **II** wird Dichlorid **III** dargestellt. In einer FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung von *o*-Xylol wird das Tetralingrundgerüst der Verbindung **IV** aufgebaut. Durch Oxidation mit $KMnO_4$ wird Dicarbonsäure **V** erhalten, welche über die Stufen des Anhydrids **VI**, Imids **VII** und Amids **VIII** in das gewünschte Dinitril $PN^{\#}$ **IX** überführt wird. Bis zu dieser Stufe wurde die Synthese von MIKHALENKO *et al.* beschrieben und kann in guten Ausbeuten reproduziert werden.^[1] Da in dieser Arbeit auch die Synthese von unsymmetrisch substituierten Phthalocyaninen angestrebt wurde, wurde $PN^{\#}$ weiter zum entsprechenden Diiminoisindolin **X** umgesetzt, welches in Ringerweiterungsreaktionen mit Borsubphthalocyaninen reagieren kann. $PN^{\#}$ wurde daher unter etablierten Bedingungen zur Darstellung von Diiminoisindolinen mit Ammoniak umgesetzt,^[146] wodurch **X** quantitativ erhalten werden konnte. Die Gesamtausbeute der achtstufigen Synthese liegt bei 30%.



Schema 12: Synthese von $PN^{\#}$ und **X**.

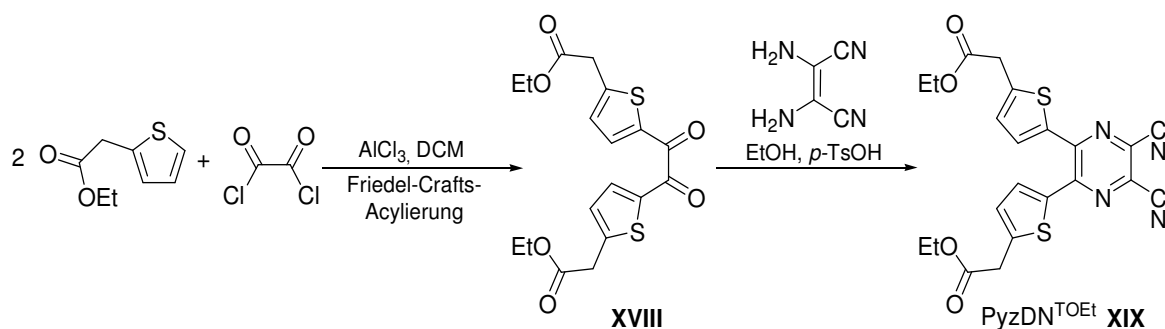
Zur Darstellung des zu $PN^{\#}$ strukturell analogen Pyrazindinitrils $PyzDN^{\#}$ wurde zunächst das Diketon **XV** nach einer literaturbekannten Synthese dargestellt (Schema 13).^[2, 3] Pivalinsäure **XI** kann in einer FENTON-Reaktion zu Dicarbonsäure **XII** dimerisieren.^[2] Diese Synthese konnte in einer Ausbeute von 20% reproduziert werden, wobei die in der Literatur beschriebene Ausbeute bei 31% lag. Aufgrund der günstigen Edukte sowie der verlässlichen Reaktion kann die Synthese problemlos im Maßstab von einem Mol durchgeführt werden,

sodass trotz der geringen Ausbeute ausreichende Mengen der Dicarbonsäure dargestellt werden können. In der weiteren Umsetzung zum Dicarbonsäureester **XIII** wurde das von JONES *et al.*^[3] verwendete Lösungsmittel Benzol durch Toluol ersetzt, wodurch das Produkt zu 86% erhalten werden konnte. Die Kondensation zum TMS-geschützten Acyloin **XIV** sowie die Oxidation zu **XV** wurden ohne Änderungen in guten Ausbeuten reproduziert. Durch die säurekatalysierte Kondensation mit Diaminomaleonitril (DAMN) in Ethanol konnte das neue Pyrazin PyzDN[#] **XVI** zu 77% erhalten werden. Analog zur Umsetzung von PN[#] zum Diiminoisindolin konnte PyzDN[#] durch Einleiten von Ammoniak in eine alkalische Methanollösung quantitativ in das entsprechende Diiminopyrrolopyrazin **XVII** überführt werden.



Schema 13: Darstellung von PyzDN[#] und **XVII**.

Die Synthese der Zielverbindung PyzDN^{TOEt} wurde aus verschiedenen Gründen angestrebt: Durch die Carboxylgruppen sollte die spätere Anbindung eines Pyrazinoporphyrzins an metalloxidische Oberflächen über die Ligandperipherie ermöglicht werden. Des Weiteren sollten die photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften der Makrozyklen durch die Thiopheneinheiten begünstigt werden. Außerdem konnte eine zweistufige Synthesestrategie für PyzDN^{TOEt} entwickelt werden, welche einen einfachen synthetischen Zugang zu der Verbindung erlaubt (Schema 14). Es ist bekannt, dass elektronenreiche Thiophene leicht oxidativ gekuppelt werden können.^[147] Die FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung von Essigsäure-2-(thiophen-2-yl)-ethylester mit Oxalylchlorid zu Diketon **XVIII** wurde von SZÉKELYHIDI *et al.* beschrieben^[4] und konnte mit einer Ausbeute von 88% reproduziert werden. Die anschließende Kondensation mit DAMN lieferte das neue PyzDN^{TOEt} **XIX** in einer Ausbeute von 69%.



Schema 14: Darstellung von PyzDN^{TOEt}.

PyzDN^{TOEt} ist ein gelber Feststoff mit Absorptionsmaxima bei 405 und 333 nm (Abbildung 22). Dies ist vergleichbar mit den Werten, die für die sichtbaren Übergänge eines ähnlichen Dithiophenpyrazins berichtet wurden.^[148] Substituierte Dithiophenpyrazine sind interessante Chromophore für Farbstoffsolarzellen, weswegen die Umsetzung von PyzDN^{TOEt} zu Pyrazinoporphyrazinen vielversprechend erschien.

Bei der Aufarbeitung von PyzDN^{TOEt} fiel auf, dass die Substanz in Anwesenheit einer Base die Farbe von gelb nach blau wechselte. Um dies näher zu untersuchen wurden UV/Vis-Spektren einer Lösung der neutralen Verbindung sowie derselben Lösung nach Zusatz eines Tropfens DBU aufgenommen. Der sofortige Farbumschlag konnte im UV/Vis-Spektrum anhand einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums auf 612 nm verfolgt werden (Abbildung 22). Ebenso erhöhte sich die Extinktion stark. Dieses Verhalten kann auf die Deprotonierung der acidesten Position in PyzDN^{TOEt} zurück geführt werden. Durch Abstraktion eines Protons in α -Stellung zur Carboxylgruppe kann ein Esterenolat gebildet werden, welches in Konjugation zum benachbarten Thiophenring steht (Schema 15). Somit wird ein vergrößertes *push-pull*-System gebildet, welches deutlich stärker und bathochrom verschoben absorbiert als die Neutralverbindung.

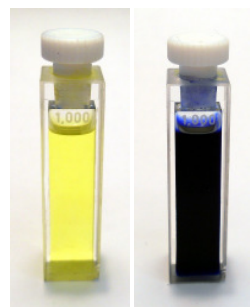
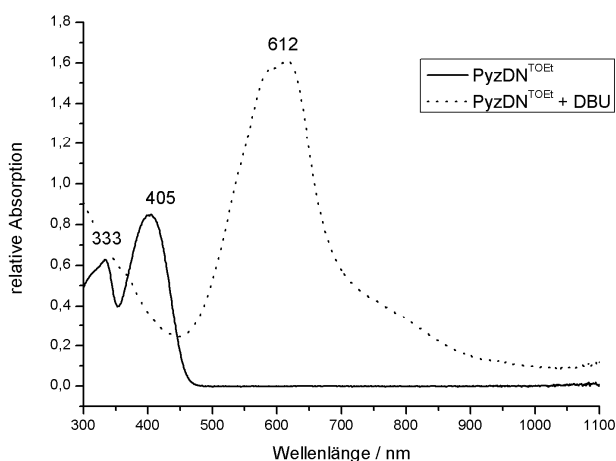
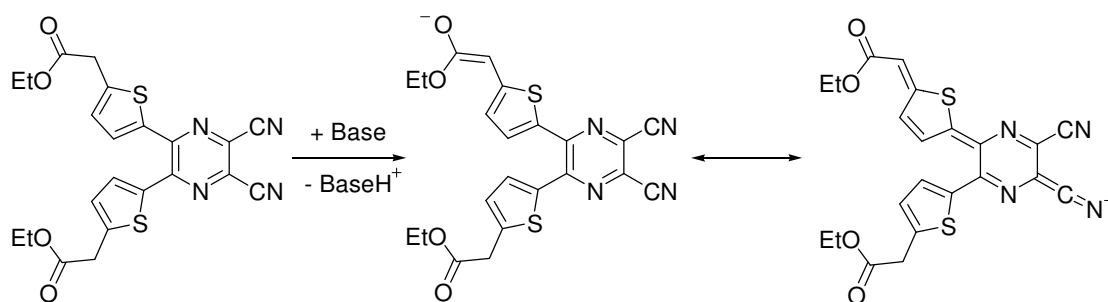
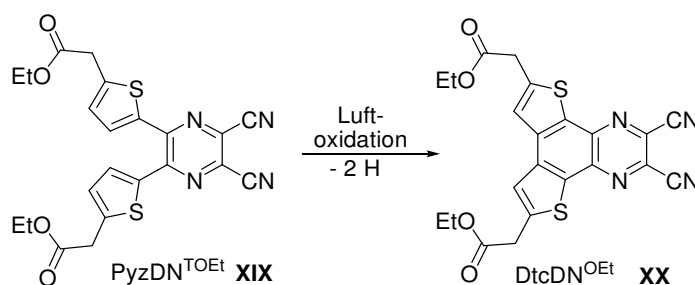


Abbildung 22: Links: UV/Vis-Spektren von PyzDN^{TOEt} und deprotoniertem PyzDN^{TOEt} in DCM. Mitte: Küvette mit Lösung von PyzDN^{TOEt} in DCM. Rechts: PyzDN^{TOEt}-Lösung nach Zugabe von DBU.



Schema 15: Deprotonierung von $\text{PyzDN}^{\text{TOEt}}$ durch Basen.

Nachdem eine Lösung von $\text{PyzDN}^{\text{TOEt}}$ in Methanol längere Zeit an Luft stehen gelassen wurde, wurden orangefarbene Kristalle abgeschieden, welche mittels Röntgendiffraktometrie untersucht wurden. Bei der kristallisierten Verbindung handelte es sich nicht um $\text{PyzDN}^{\text{TOEt}}$, sondern um das Produkt einer oxidativen Kupplung der Thiophenringe (Schema 16). Dies ist möglich, da die Thiophenringe aufgrund der benachbarten CH_2 -Gruppe elektronenreich sind, was eine Oxidation begünstigt. Das aromatische System des Dinitrils besteht nun aus einem **Dithienochinoxalin**, weshalb die neue Substanz im Folgenden als $\text{DtcDN}^{\text{OEt}}$ **XX** bezeichnet wird. Die Struktur ist in Abbildung 23 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel, sowie Torsionswinkel sind in Tabelle 1 zusammengefasst.



Schema 16: Oxidation von $\text{PyzDN}^{\text{TOEt}}$ zu $\text{DtcDN}^{\text{OEt}}$.

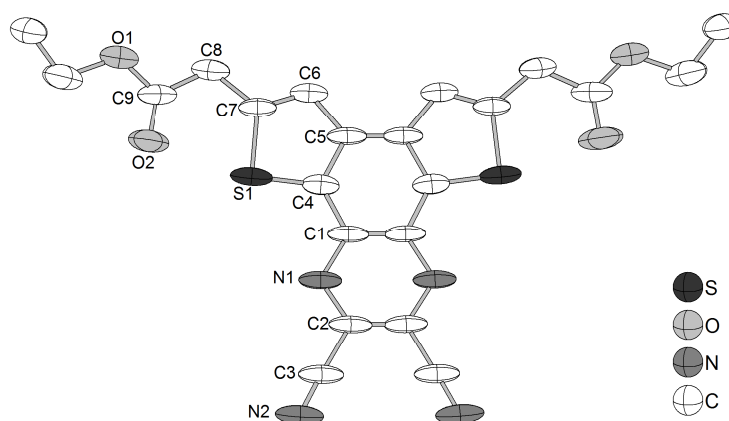
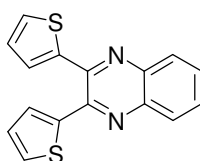


Abbildung 23: Molekülstruktur von $\text{DtcDN}^{\text{OEt}}$.

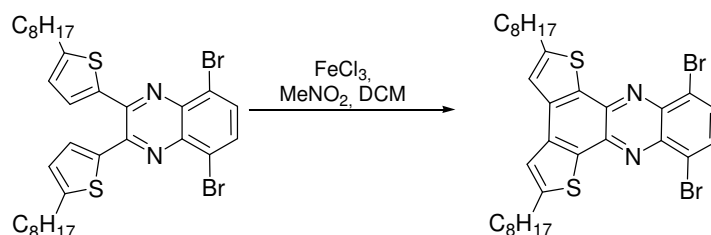
Tabelle 1: Ausgewählte Bindungsparameter für DtcDN^{OEt}.

Bindungslänge / Å		Bindungs- und Torsionswinkel / °	
N2-C3	1.144(5)	N2-C3-C2	177.9(6)
C2-C3	1.459(5)	N1-C2-C3	115.8(4)
C2-N1	1.336(5)	N1-C2-C2'	123.3(2)
N1-C1	1.356(4)	N1-C1-C4	120.2(4)
C1-C4	1.405(5)	C4-C1-C1'	118.1(3)
C4-C5	1.393(5)	C1-C4-C5	123.0(5)
S1-C4	1.736(5)	C7-S1-C4	90.8(3)
S1-C7	1.745(3)	O2-C9-C8-C7	3.5(8)

Die in Abbildung 23 gezeigte Struktur stellt das erste durch Röntgendiffraktometrie charakterisierte Dithienochinoxalin dar. Die Verbindung kristallisierte in der orthorhombischen Raumgruppe C_{mca} mit acht Molekülen pro Elementarzelle. DtcDN^{OEt} ist ein planares Molekül mit einer kristallographisch bedingten Spiegelebene. Die Bindungslängen und -winkel zwischen C- und N-Atomen entsprechen den zu erwartenden Werten für Doppelbindungen sp^2 -hybridisierter Bindungsparameter. Die Bindung C1-C4 ist mit 1.405(5) Å verkürzt gegenüber 1.476(4) und 1.468(4) Å in der Struktur des nicht oxidativ gekuppelten Dithienylchinoxalins (Abbildung 24).^[149] Der Abstand C4-C5 ist mit 1.393(5) Å hingegen länger als im nicht oxidierten System (1.353(4) bzw. 1.370(4) Å). Die Bindungen S1-C4 sowie S1-C7 sind mit 1.736(5) und 1.745(3) Å ebenfalls länger als die entsprechenden Bindungen im nicht oxidierten System (1.712(3), 1.726(3), 1.700(3) und 1.705(3) Å). Diese strukturellen Unterschiede lassen sich auf die Einbindung von C1-C4-C5-C5'-C4'-C1' in das aromatische System zurückführen. Die Planarität des Moleküls ist nicht auf das aromatische System beschränkt, da auch die CH_2COOEt -Gruppen nur um wenige Grad aus der Ebene des herausgedreht sind.

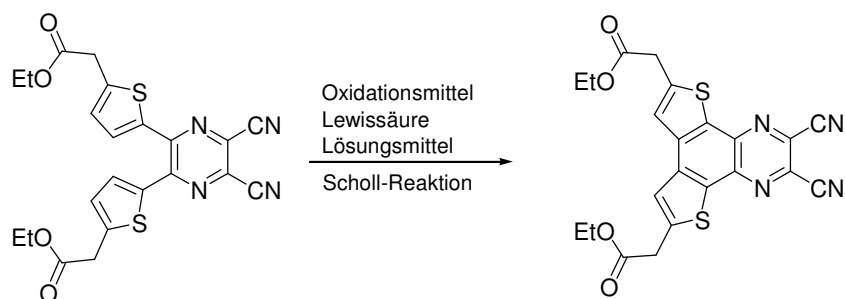

Abbildung 24: Struktur von Dithienylchinoxalin.^[149]

Das Dithienochinoxalinstrukturmotiv von DtcDN^{OEt} wird in der Literatur häufig im Zusammenhang mit Anwendungen in Solarzellen erwähnt.^[150] Die Chromophore besitzen interessante optische Eigenschaften, sind thermisch sowie chemisch stabil und können auf vielfältige Weise substituiert werden. Aus diesem Grund wurde die gezielte Darstellung von DtcDN^{OEt} angestrebt, um daraus Pyrazinoporphyrazine herstellen zu können. In der Literatur wurde eine Methode zur oxidativen Kupplung von Thiopheneinheiten in einem Dithienylchinoxalin durch eine SCHOLL-Reaktion beschrieben (Schema 17).^[150]



Schema 17: Oxidative Kupplung der Thiopheneinheiten in einem Dithienylchinoxalin zu Dithienochinoxalin mittels SCHOLL-Reaktion.^[150]

Da die Oxidation von $\text{PyzDN}^{\text{TOEt}}$ aufgrund der elektronenschiebenden CH_2 -Gruppe so stark begünstigt ist, dass sie an Luft ablaufen kann, erschien die gezielte Darstellung von $\text{DtcDN}^{\text{OEt}}$ durch eine SCHOLL-Reaktion naheliegend. Hierzu wurde $\text{PyzDN}^{\text{TOEt}}$ mit Oxidationsmitteln und LEWIS-Säuren, welche sich in der SCHOLL-Reaktion bewährt hatten, umgesetzt (Schema 18). Die getesteten Bedingungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.



Schema 18: Gezielte Darstellung von $\text{DtcDN}^{\text{OEt}}$ durch eine SCHOLL-Reaktion.

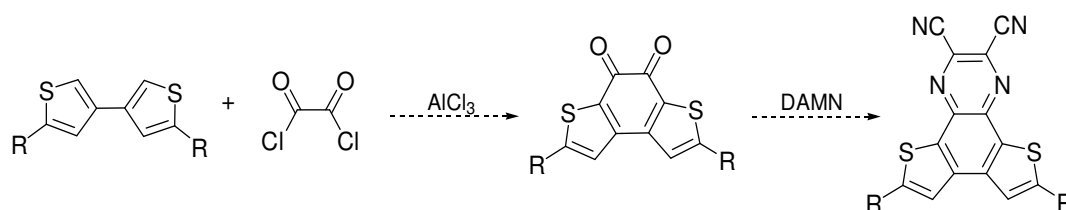
Tabelle 2: Getestete Reaktionsbedingungen zur Oxidation von $\text{PyzDN}^{\text{TOEt}}$ zu $\text{DtcDN}^{\text{OEt}}$.

Oxidationsmittel, (LEWIS-)Säuren	Lösungsmittel	Temperatur	Reaktionszeit	Ergebnis
FeCl_3 (6 eq)	DCM/ MeNO_2	R.T.	1 h	kein Umsatz
FeCl_3 (12 eq)	DCM/ MeNO_2	40 °C	24 h	20% Produkt 80% Edukt
DDQ, MeSO_3H	DCM	R.T.	1 h	kein Umsatz
Luftsauerstoff	MeOH	80 °C	7 d	kein Umsatz

Die Identifizierung der Produkte erfolgte NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit den für die Einkristalle von $\text{DtcDN}^{\text{OEt}}$ erhaltenen Daten. Unter den getesteten Reaktionsbedingungen führte nur die Umsetzung mit zwölf Äquivalenten FeCl_3 bei 40 °C zu einem 20%-igen Umsatz zum gewünschten Oxidationsprodukt. Aufgrund der sehr ähnlichen Polaritäten von $\text{PyzDN}^{\text{TOEt}}$ und $\text{DtcDN}^{\text{OEt}}$ konnte das Gemisch säulenchromatographisch nicht zufriedenstellend getrennt werden. Die Verlängerung der Reaktionsdauer erbrachte keinen weiteren Umsatz. Es ist anzunehmen, dass die Funktionalisierung des Moleküls mit Carboxyl- sowie Nitrilgruppen die SCHOLL-Reaktion erschweren. Daher sind Reaktionsbedingungen, welche für weniger funktionalisierte Systeme zum Erfolg führen,^[150] in diesem Fall nicht anwendbar. Auch der Versuch, die Oxidation von $\text{PyzDN}^{\text{TOEt}}$ in Methanol durch Luftsauerstoff bei höheren Temperaturen gezielt zu wiederholen, war nicht

erfolgreich. Es wurde kein Umsatz beobachtet. Weitere Untersuchungen sollten sich auf die Lufoxidation in Gegenwart von Sauerstoff und eine Base in THF konzentrieren.

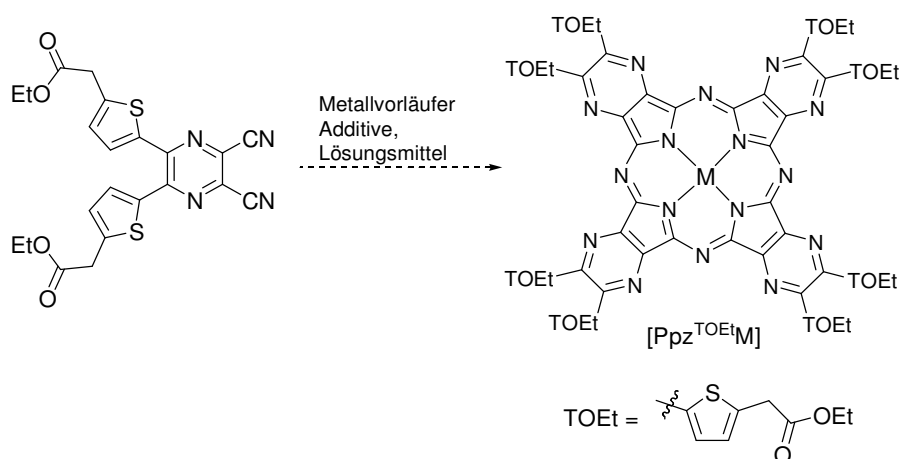
In der Literatur sind Synthesen von Dithienophenazinen beschrieben, bei denen die Bindung zwischen den beiden Thiopheneinheiten im ersten Schritt aufgebaut wurde. Danach wurde eine 1,2-Diketoneinheit eingeführt, welche durch Kondensation mit einem entsprechenden Diamin zum gewünschten Heteroaromaten umgesetzt wurde.^[151] Diese von MEYER *et al.* beschriebene Methode könnte auch zur Synthese von DtcDN^{OEt} angewendet werden (Schema 19). Ein substituiertes Dithiophen könnte durch eine FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung mit Oxalylchlorid umgesetzt werden. Das erhaltene Diketon könnte dann mit DAMN zum gewünschten Dithienochinoxalindinitril umgesetzt werden. Da allerdings zunächst eine geeignete Synthese zur Darstellung des Dithiophens entwickelt werden müsste, konnten entsprechende Versuche im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden.



Schema 19: Denkbare Synthesestrategie zur Darstellung von DtcDN^{OEt}.

2.1.2 Versuche zur Zyklisierung von PyzDN^{TOEt}

Es wurden unterschiedliche Versuche zur Darstellung von Makrozyklen, die eine oder mehrere PyzDN^{TOEt}-Monomereinheiten enthalten, unternommen. Die Umsetzung von PyzDN^{TOEt} in Homozyklisierungen sollte symmetrische Produkte des Typs [Ppz^{TOEt}M] liefern (Schema 20). Die getesteten Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.



Schema 20: Angestrebte Homozyklisierung von PyzDN^{TOEt} zu [Ppz^{TOEt}M].

Tabelle 3: Getestete Reaktionsbedingungen zur Homozyklisierung von PyzDN^{TOEt} zu [Ppz^{TOEt}M].

Eintrag	Metallvorläufer	Additive	Lösungsmittel	Temperatur	Reaktionsdauer
1	Zn(OAc) ₂	Harnstoff, (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4 H ₂ O	Chinolin	160 °C	1 d
2	Zn(OAc) ₂	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4 H ₂ O	-	200 °C	20 min
3	-	-	Chinolin	160 °C	1 d
4	TiCl ₄	-	CNP	160 °C	3 d
5	Zn	HCl, Harnstoff	Chinolin	160 °C	1 d

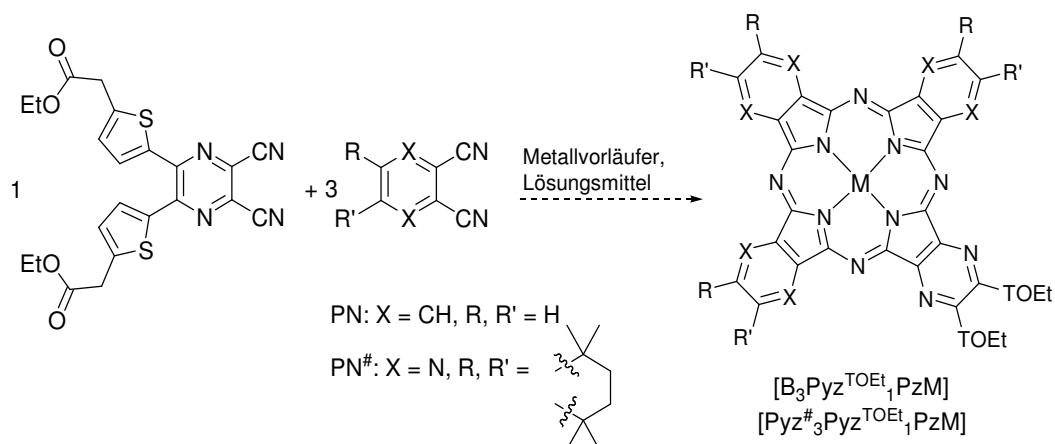
Die Reaktionsbedingungen, welche für die Einträge 1-3 in Tabelle 3 gewählt wurden, wurden zur Zyklisierung von anderen Pyrazindinitrilen bereits erfolgreich angewendet. Bei den Umsetzungen von PyzDN^{TOEt} wurden nach der Aufarbeitung jeweils grünschwarze Feststoffe erhalten, welche in üblichen organischen Lösungsmitteln schlecht löslich waren. Massenspektrometrisch konnten die gewünschten makrozyklischen Produkte nicht nachgewiesen werden, und auch durch UV/Vis-Messungen konnte kein Hinweis auf Pyrazinoporphyrazine erhalten werden. Die intensive Farbe der Produkte könnte auf die Deprotonierung von PyzDN^{TOEt} unter den basischen Reaktionsbedingungen zurückzuführen sein (Abbildung 22, Seite 36). Aus diesem Grund wurden die weniger basischen Reaktionsbedingungen von Eintrag 4 getestet. Nach der Umsetzung von PyzDN^{TOEt} mit TiCl₄ in CNP bei 160 °C konnte nach drei Tagen ebenfalls nur ein nicht weiter charakterisierbarer schwarzer Feststoff isoliert werden.

Es ist bekannt, dass Phthalocyanine, welche in den peripheren Positionen unsubstituierte Thiopheneinheiten tragen, durch oxidative Kupplung der Thiopheneinheiten polymerisiert werden können.^[152, 153] Bei der Umsetzung des erwiesenermaßen oxidationsempfindlichen PyzDN^{TOEt} (Abbildung 23) könnte eine ähnliche Nebenreaktion eine selektive Umsetzung zu [Ppz^{TOEt}M] verhindern. Daher wurde bei Eintrag 5 unter reduktiven Bedingungen gearbeitet. Elementares Zink wurde mit wenig Salzsäure aktiviert und als Metallvorläufer mit PyzDN^{TOEt} umgesetzt. Auch in diesem Experiment konnte kein makrozyklisches Produkt nachgewiesen werden.

Da die getesteten Bedingungen für weniger oxidations- und basenempfindliche Dinitrile erfolgreich verlaufen, ist anzunehmen, dass durch die möglichen Nebenreaktionen, welche PyzDN^{TOEt} eingehen kann, eine erfolgreiche Homozyklisierung verhindert wird.

Um den Einbau von PyzDN^{TOEt} in Makrozyklen zu begünstigen, wurden verschiedene Versuche zur Cozyklisierung mit PN und PyzDN[#] im Verhältnis 1:3 unternommen. Auf diese Weise sollten Hybridporphyrazine der Typen [B₃Pyz^{TOEt}₁PzM] und [Pyz[#]₃Pyz^{TOEt}₁PzM] erhalten werden (Schema 21). Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Allerdings konnten bei diesen Umsetzungen nur die

Homozyklisierungsprodukte von PN und PyzDN[#] erhalten werden. Dies zeigt, dass die Reaktivität von PyzDN^{TOEt} nicht mit denen anderer Dinitrile vergleichbar ist.

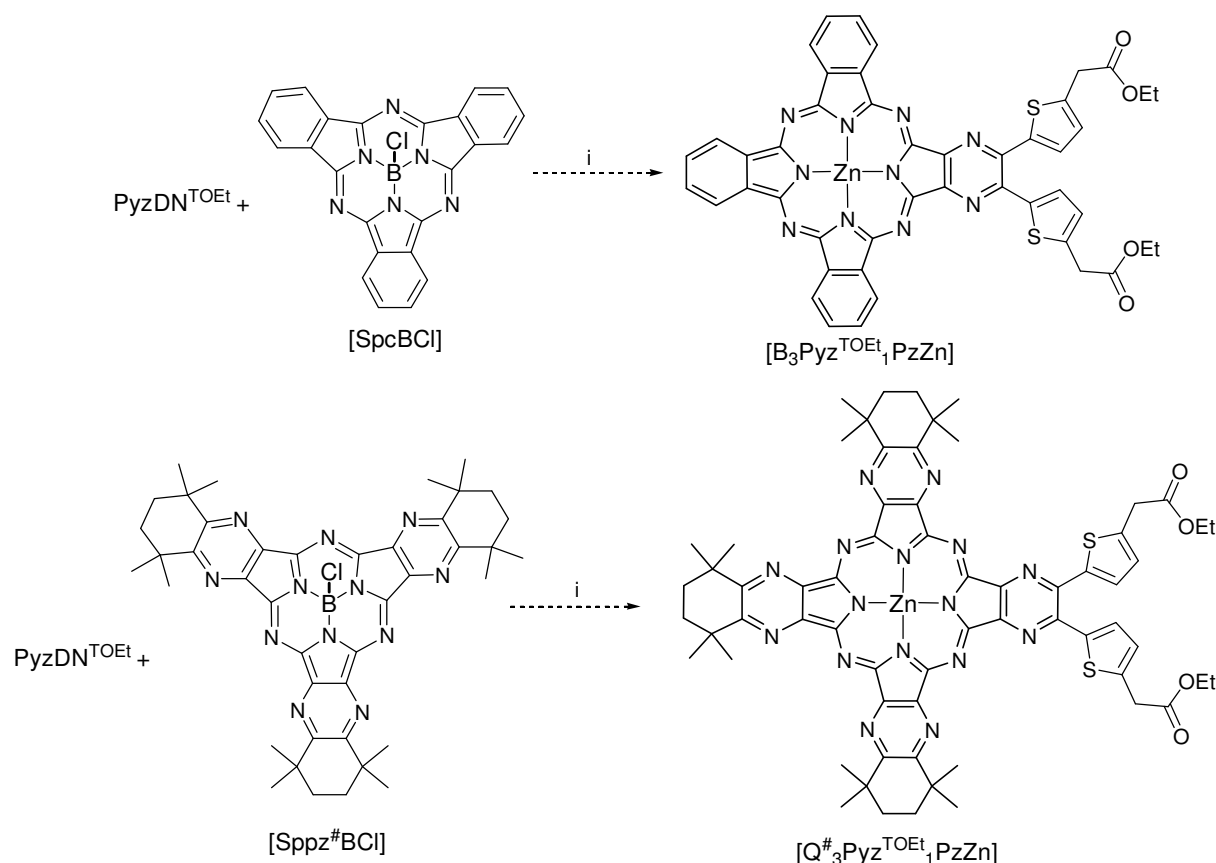


Schema 21: Angestrebte Cozyklisierung von PyzDN^{TOEt} mit PN und PyzDN[#].

Tabelle 4: Reaktionsbedingungen der angestrebten Cozyklisierung von PyzDN^{TOEt} mit PN und PyzDN[#].

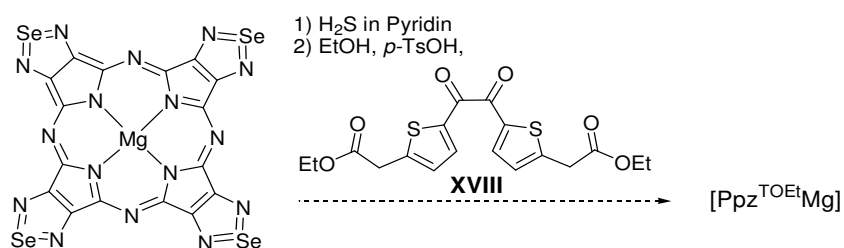
Eintrag	Co-Dinitril	Metallvorläufer	Lösungsmittel	Temperatur	Reaktionsdauer
1	PN	Zn(OAc) ₂	-	200 °C	20 min
2	PyzDN [#]	Li	1-Octanol	130 °C	1 d
3	PyzDN [#]	-	Chinolin	160 °C	1 d

Eine weitere Methode zur Darstellung von Hybridporphyrainen des Typs [X₃Pyz^{TOEt}₁PzM] ist die Ringerweiterung von Subphthalocyaninen oder Subpyrazinoporphyrainen. Die Umsetzung von PyzDN^{TOEt} zum analogen Diiminopyrrolopyrazin ist allerdings aufgrund der Basenempfindlichkeit von PyzDN^{TOEt} nicht möglich. Deshalb wurden [SpCBCL] sowie [Sppz[#]BCl] unter Zugabe von Ammoniumheptamolybdat mit PyzDN^{TOEt} umgesetzt, um die Bildung des Diiminopyrrolopyrazin *in situ* zu begünstigen und somit eine Ringerweiterung zu ermöglichen (Schema 22). Allerdings konnte auch in diesen Reaktionen kein Porphyrain gebildet werden.



Schema 22: Angestrebte Ringerweiterungsreaktionen von $[\text{SpcBCl}]$ oder $[\text{Sppz}^\#\text{BCl}]$ durch $\text{PyzDN}^{\text{TOEt}}$. i: ZnI_2 , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$, DMSO, 110-180 °C.

Eine Methode, durch die Pyrazinoporphyrazine säurekatalysiert aufgebaut werden können, wurde von BAUER *et al.* beschrieben.^[154] Ein Tetrakis(selenodiazol)porphyrazin wurde durch H_2S zum Oktaaminoporphyrazin protolysiert. Dieses konnte anschließend in einer vierfachen Kondensation mit 1,2-Diketonen zu Pyrazinoporphyrazinen umgesetzt werden (Schema 23). BAUER *et al.* berichteten, dass für die Umsetzung mit Benzil auf diese Weise weniger als 5% des Produkts erhalten werden konnten. Da alle anderen getesteten Methoden zur Einführung von $\text{PyzDN}^{\text{TOEt}}$ in Porphyrazine gescheitert waren, bot diese ungewöhnliche Methode immerhin eine Möglichkeit, $[\text{Ppz}^{\text{TOEt}}\text{Mg}]$ in geringen Mengen herzustellen und zu charakterisieren. Allerdings führte auch diese Strategie bei der Umsetzung des Diketons **XVIII** nicht zum Erfolg.



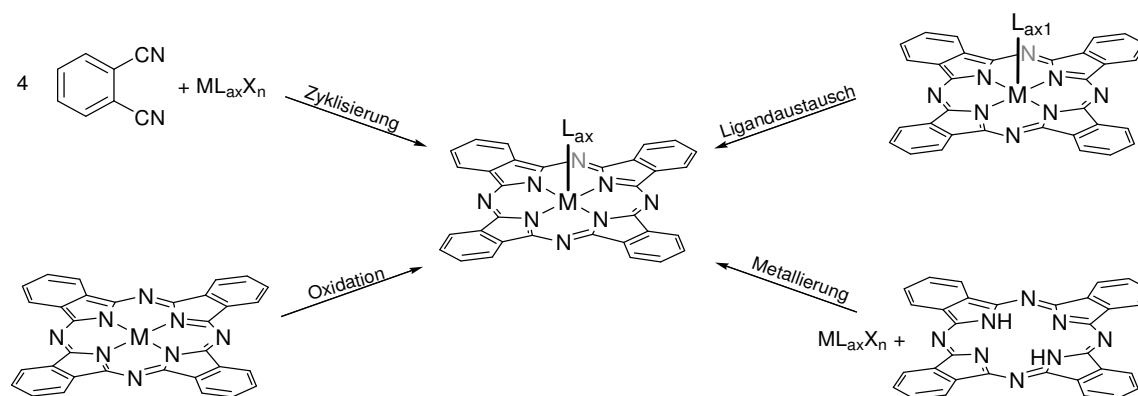
Schema 23: Angestrebte Bildung von $[\text{Ppz}^{\text{TOEt}}\text{Mg}]$ aus Magnesium-tetrakis(selenodiazol)porphyrazin.

Die Probleme, welche bei der angestrebten Umsetzung von $\text{PyzDN}^{\text{TOEt}}$ zu Porphyrzinen auftraten, sind vermutlich auf die Oxidations- und Basenempfindlichkeit der Substanz zurückzuführen. Zur erfolgreichen Darstellung von thiophen- und carboxylsubstituierten Porphyrzinen ist es daher empfehlenswert, oxidationsstabile Systeme ohne acide Wasserstoffatome zu untersuchen. Es konnten bereits Phthalocyanine und Pyrazinoporphyrzine mit acht unsubstituierten Thiopheneinheiten in den peripheren Positionen dargestellt werden.^[114, 152, 153] Es ist daher prinzipiell denkbar, dass durch geschickte Wahl der Dinitrilvorläufer auch Porphyrzine dargestellt werden können, die Substituenten am Thiophenring tragen. Um den Schritt der Zyklisierung nicht zu behindern, empfehlen sich an dieser Stelle weniger reaktive Substituenten, welche die elektronischen Eigenschaften des Dinitrils nicht ungünstig beeinflussen. Durch weitere Funktionalisierungen am bestehenden Makrozyklus könnten dann auch komplexere Substituenten an den Thiophenring angebunden werden.

2.2 Axial funktionalisierte Pc- und Ppz-Metallkomplexe

Verglichen mit der strukturellen Vielfalt von Porphyrin- oder Tetraazaannulenenkomplexen ist die Zahl axial funktionalisierter Porphyrzinkomplexe gering. Der Mangel an selektiven Synthesen ist hauptsächlich auf die Unlöslichkeit der unsubstituierten Makrozyklen zurückzuführen. Ein Ziel dieser Arbeit war daher die Entwicklung von Synthesen, welche die Einführung axialer Funktionalitäten in unlöslichen und löslichen Porphyrzinkomplexen erlauben.

In diesem Kapitel werden neue Methoden zur Darstellung axial funktionalisierter Porphyrzine der frühen Übergangsmetalle Titan, Vanadium, Chrom und Molybdän vorgestellt. Während äquatoriale Substituenten durch die Wahl der Dinitrilvorläufer bestimmt werden, gibt es vier prinzipielle Wege, über die eine axiale Substitution erreicht werden kann (Schema 24). Der Axialligand kann durch Zyklisierung von Dinitrilen in Gegenwart von geeignet funktionalisierten Metallvorläufern eingeführt werden. Ein vorhandener Axialligand kann gegen einen anderen durch Ligandaustausch ersetzt werden. Des Weiteren kann die Koordinationszahl des Metallzentrums durch Oxidation erhöht werden. Außerdem kann ein funktionalisierter Metallkomplexvorläufer mit dem freien oder deprotonierten Liganden in einer Metallierung umgesetzt werden. Je nach Art des gewünschten Axialliganden, des Zentralmetalls und der Substitution am Porphyrzingerüst muss eine passende Methode gefunden werden. Um Nebenreaktionen mit den makrozyklischen Liganden zu vermeiden, werden in dieser Arbeit neben dem unsubstituierten PN nur die symmetrisch alkylsubstituierten Dinitrile $\text{PN}^{\#}$ und $\text{PyzDN}^{\#}$ sowie die entsprechenden Makrozyklen eingesetzt.

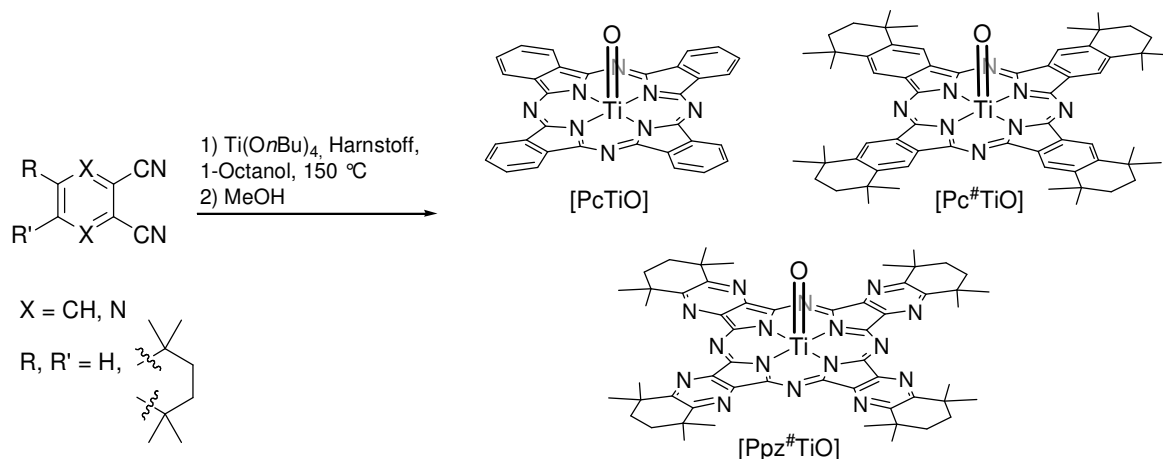


Schema 24: Darstellungsmethoden für axial funktionalisierte Phthalocyanine.

2.2.1 Komplexe des Titans

2.2.1.1 Oxidokomplexe

Durch Zyklisierung mit Titanvorläufern werden üblicherweise Oxido- oder Dichloridkomplexe erhalten. So werden beispielsweise durch Umsetzungen von PN, PN[#] und PpzDN[#] mit Ti(OnBu)₄ und Harnstoff in 1-Octanol nach protolytischer Aufarbeitung die Komplexe [PcTiO],^[9] [Pc[#]TiO]^[16] und [Ppz[#]TiO] erhalten (Schema 25). Die für die neue Verbindung [Ppz[#]TiO] erzielte Ausbeute von 15% ist nicht ungewöhnlich für lösliche Pyrazinoporphyrazine. Die unsubstituierte, unlösliche Verbindung [PcTiO] kann unter analogen Reaktionsbedingungen hingegen in einer Ausbeute von 84% erhalten werden.^[16]



Schema 25: Darstellung von [PcTiO], [Pc[#]TiO] und [Ppz[#]TiO].

In Abbildung 25 ist das ¹H-NMR-Spektrum von [Ppz[#]TiO] gezeigt. Wie auch in den NMR-Spektren von [Pc[#]TiO] ist deutlich die C_{4v}-Symmetrie des Moleküls zu erkennen.^[155] Durch die Oxidoliganden werden die beiden Hemisphären der Komplexe unterscheidbar, wodurch die peripheren Methylgruppen zwei getrennte Signale zeigen. Die Methylgruppen, welche auf der konvexen Seite des Liganden liegen, befinden sich also in einer anderen magnetischen Umgebung als diejenigen auf der konkaven Seite.

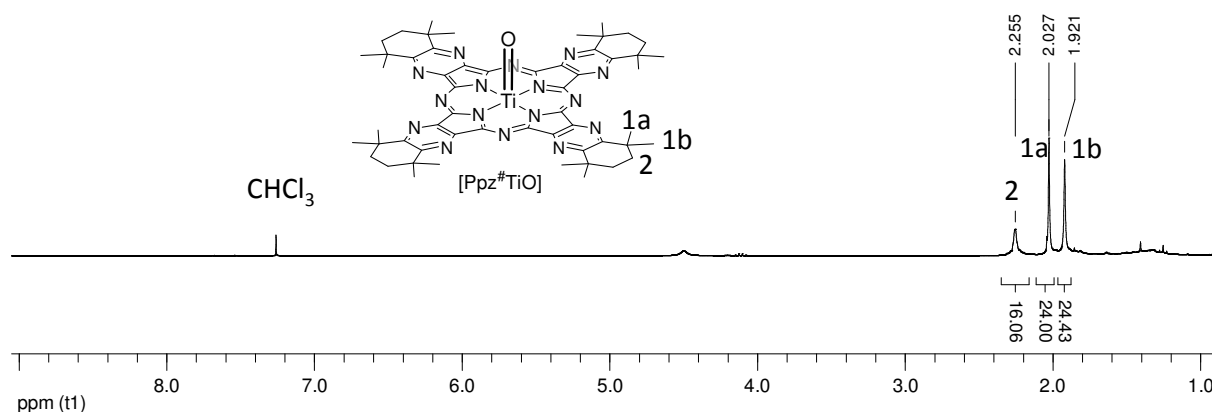


Abbildung 25: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Ppz}^\#\text{TiO}]$ in CDCl_3 , 300 MHz.

In Abbildung 26 sind die Absorptionsspektren der Titanylkomplexe gezeigt. Die Spektren zeigen die für C_{4v} -symmetrische Komplexe typische schmale Q-Bande, wobei die jeweilige Lage des Absorptionsmaximums durch die Substitution des Makrozyklus beeinflusst wird. Für unsubstituiertes $[\text{PcTiO}]$ liegt die Q-Bande bei 690 nm, während die Alkylsubstituenten in $[\text{Pc}^\#\text{TiO}]$ eine bathochrome Verschiebung zu 713 nm bewirken. Im elektronenarmen Pyrazinoporphyrazin $[\text{Ppz}^\#\text{TiO}]$ ist die Q-Bande mit einem Maximum bei 649 nm hypsochrom verschoben.

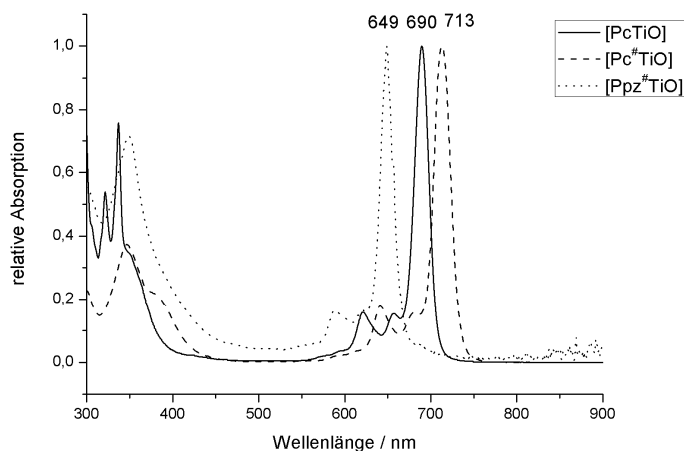


Abbildung 26: UV/Vis-Spektren von $[\text{PcTiO}]$, $[\text{Pc}^\#\text{TiO}]$ und $[\text{Ppz}^\#\text{TiO}]$.

$[\text{PcTiO}]$ wird als Photohalbleiter in der lichtsensitiven Schicht in Fotokopieren und als Laserfarbstoff in CDs eingesetzt. Hierbei sind nur bestimmte kristalline Phasen geeignet, welche eine hohe Leitfähigkeit aufweisen.^[46] Zum Verständnis der optoelektronischen Eigenschaften der neuen Komplexe ist daher die Kenntnis der Struktur im Festkörper essenziell. Von $[\text{Pc}^\#\text{TiO}]$ konnten geeignete Kristalle für die Röntgendiffraktometrie aus Benzol, Chloroform und DCM erhalten werden.^[155, 156] Da die Strukturparameter des Moleküls in allen Strukturen sehr ähnlich sind, ist beispielhaft die Molekülstruktur des aus Benzol erhaltenen Kristalls in Abbildung 27 gezeigt.

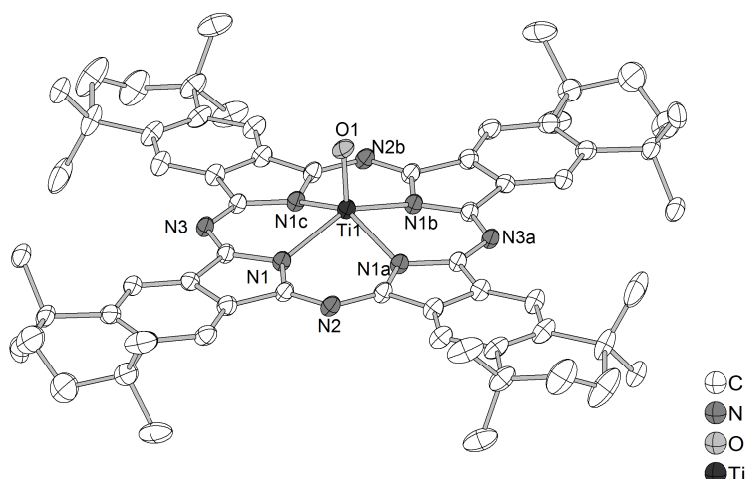


Abbildung 27: Molekülstruktur von $[\text{Pc}^\# \text{TiO}]$ kristallisiert aus Benzol. H-Atome sowie die Fehlordnung der $\text{Ti}=\text{O}$ -Gruppe sind der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet.

$[\text{Pc}^\# \text{TiO}]$ kristallisierte aus einer gesättigten Benzollösung in der monoklinen Raumgruppe $I2/m$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle, wobei pro $[\text{Pc}^\# \text{TiO}]$ -Molekül drei Moleküle Benzol vorhanden sind. Aufgrund der C_{4v} -Symmetrie des Moleküls sind alle vier Isoindolineinheiten im Molekül äquivalent. Die anellierten Cyclohexenringe nehmen eine Halbsesselkonformation ein.

Ausgewählte Strukturparameter der drei erhaltenen Kristalle sowie von $[\text{PcTiO}]^{[157]}$ sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Trotz der unterschiedlichen in den Kristallpackungen vorhandenen Lösungsmittelmolekülen unterscheiden sich die Bindungslängen und -winkel nur leicht. Die Werte stimmen ebenfalls gut mit den für $[\text{PcTiO}]$ ermittelten überein, wobei für $[\text{Pc}^\# \text{TiO}] \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$ die größten Übereinstimmungen gefunden werden. Da die zentralen Titanatome um jeweils 0.660 bis 0.749 Å aus der Ebene der Isoindolinstickstoffatome heraus verschoben sind, weichen die $\text{Pc}^\#$ -Liganden leicht von der Planarität ab ($\varphi_{\text{Isoindolin}} = 0.7\text{--}3.0^\circ$). Allerdings ist dieser Effekt weniger ausgeprägt als bei $[\text{PcTiO}]$, in dem die der Winkel $\varphi_{\text{Isoindolin}}$ zwischen den Ebenen zweier benachbarter Isoindolineinheiten bis zu 13.5° beträgt. Während für unsubstituiertes $[\text{PcTiO}]$ ein schalenartig verzerrtes aromatisches System erhalten wird, ist in $[\text{Pc}^\# \text{TiO}]$ eine leichte Sattelkonformation zu beobachten, in der die gegenüberliegenden Isoindolineinheiten jeweils parallel angeordnet sind.

Tabelle 5: Ausgewählte Strukturparameter für [Pc[#]TiO] nach Kristallisation aus unterschiedlichen Lösungsmitteln und für [PcTiO] (Bindungslängen in Å, Winkel in °).

	[Pc [#] TiO]·3CHCl ₃	[Pc [#] TiO](aus DCM)	[Pc [#] TiO]·3C ₆ H ₆	[PcTiO] ^[157]
Raumgruppe	P $\bar{1}$	C2/m	I2/m	P12 ₁ /c1
Ti1-O1	1.619(8)	1.660(8)	1.641(6)	1.649
Ti1-N1	2.139(9)	2.083(4)	2.085(3)	2.053, 2.059
Ti1-N1a	2.112(1)	2.141(3)	2.082(3)	2.084, 2.068
N1-Ti1-O1	111.0(5)	109.3(2)	108.6(2)	106.0, 106.3
N1-Ti1-N1'	138.4(4)	138.4(1)	143.1(1)	144.8
N3-Ti1-O1	112.3(5)	112.2(2)	108.4(2)	108.9, 109.2
N1-Ti1-N3	82.7(3)	83.2(2)	84.0(2)	83.9, 84.4
dTi _{out of plane} *	0.748	0.749	0.660	0.625
∠Isoindolin*	2.1	0.7	3.0	1.4-13.5

* dTi_{out of plane}: Abstand des Titanatoms von der Ebene der Isoindolinstickstoffatome.

∠Isoindolin: Winkel zwischen den Ebenen zweier benachbarter Isoindolineinheiten.

Die relative Anordnung der Moleküle zueinander im Kristallgitter hat entscheidenden Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit von Phthalocyaninen.^[46] In Abbildung 28 sind daher die Anordnungen der [Pc[#]TiO]-Moleküle in den drei Kristallstrukturen dargestellt. In allen Fällen trat eine Fehlordnung bezüglich der Orientierung der Ti=O-Gruppen auf, welche auf die sterische Abschirmung des Zentralmetalls durch die peripheren Methylgruppen zurückzuführen ist. Für unsubstituiertes [PcTiO] wurde in keiner der bekannten Kristallformen eine Fehlordnung der Ti=O-Gruppe gefunden. Unabhängig von der Natur der in den Strukturen vorhandenen Solvensmoleküle sind die Makrozyklen in allen Fällen parallel angeordnet, wobei keine signifikanten Unterschiede in den Packungsmotiven auftreten. In allen Strukturen sind kolumnaren Strukturen zu erkennen, wobei die Entfernungen zwischen zwei N₄-Ebenen innerhalb einer Säule je nach Art des in der Struktur enthaltenen Lösungsmittels leicht variieren. So beträgt der Abstand in der Chloroform enthaltenden Struktur a) 4.826 Å, in der DCM enthaltenden Struktur b) 4.944 Å sowie 4.637 Å in der Benzol enthaltenden Struktur c).

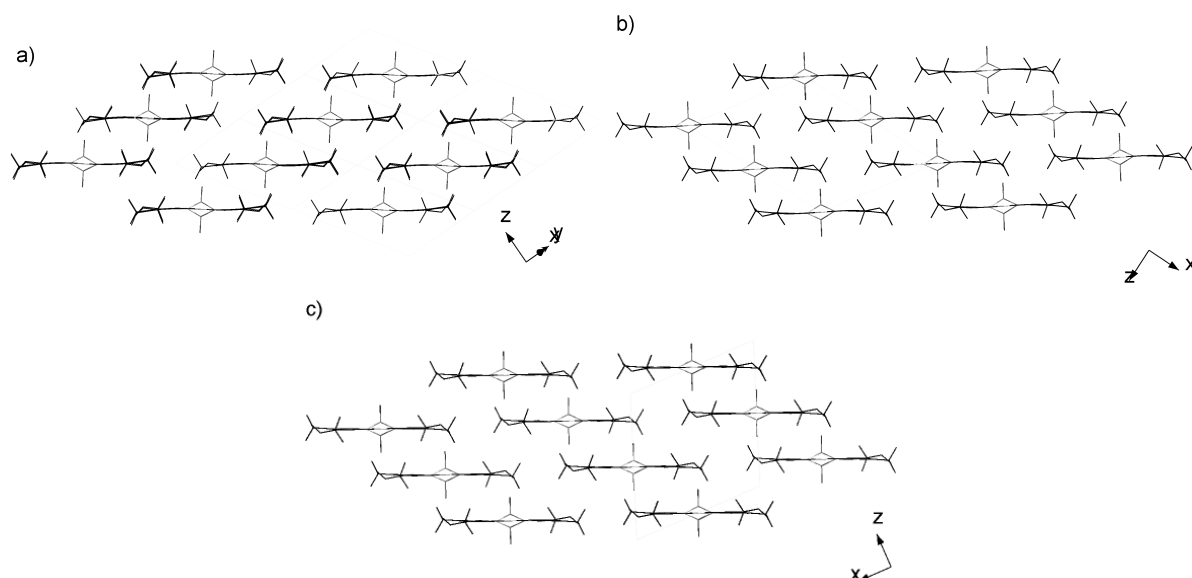


Abbildung 28: Anordnungen der $[\text{Pc}^\# \text{TiO}]$ -Moleküle im Festkörper der aus Chloroform (a), DCM (b) und Benzol (c) erhaltenen Kristalle, Sicht entlang der N_4 -Ebenen. Solvensmoleküle und H-Atome sind der Übersicht wegen nicht dargestellt. Beide Orientierungen der fehlgeordneten $\text{Ti}=\text{O}$ -Gruppen sind zu je 50% besetzt.

Damit ein elektrisch leitendes Phthalocyanin erhalten wird, müssen die π -Systeme benachbarter Moleküle überlappen können, um die Übertragung von Elektronen bzw. Löchern zu begünstigen. In Abbildung 29 sind daher die aromatischen Systeme von $[\text{Pc}^\# \text{TiO}]$ in den Strukturen a)-c) mit Blick entlang der $\text{Ti}=\text{O}$ -Bindung gezeigt. Auch in diesen Darstellungen sind nur geringe Unterschiede zwischen den Strukturen a)-c) erkennbar. In allen Strukturen erfolgt die laterale Verschiebung der Moleküle relativ zu einander entlang der N_{iso} -Achse. Die Bestimmung der Verschiebungsrichtung wird nachfolgend am Beispiel von Struktur a) näher erläutert (s. u.). Die π -Systeme der Makrozyklen wechselwirken mit je vier benachbarten Molekülen. In allen Fällen ist diese Überlappung jedoch sehr gering, weshalb für keine der Strukturen gute Leitfähigkeitseigenschaften zu erwarten sind. Der geringe Grad der Aggregation könnte sich allerdings positiv auf die Lebensdauer von angeregten Zuständen im Festkörper auswirken, da durch Aggregation die Fluoreszenzlöschung begünstigt wird.^[144, 158-160]

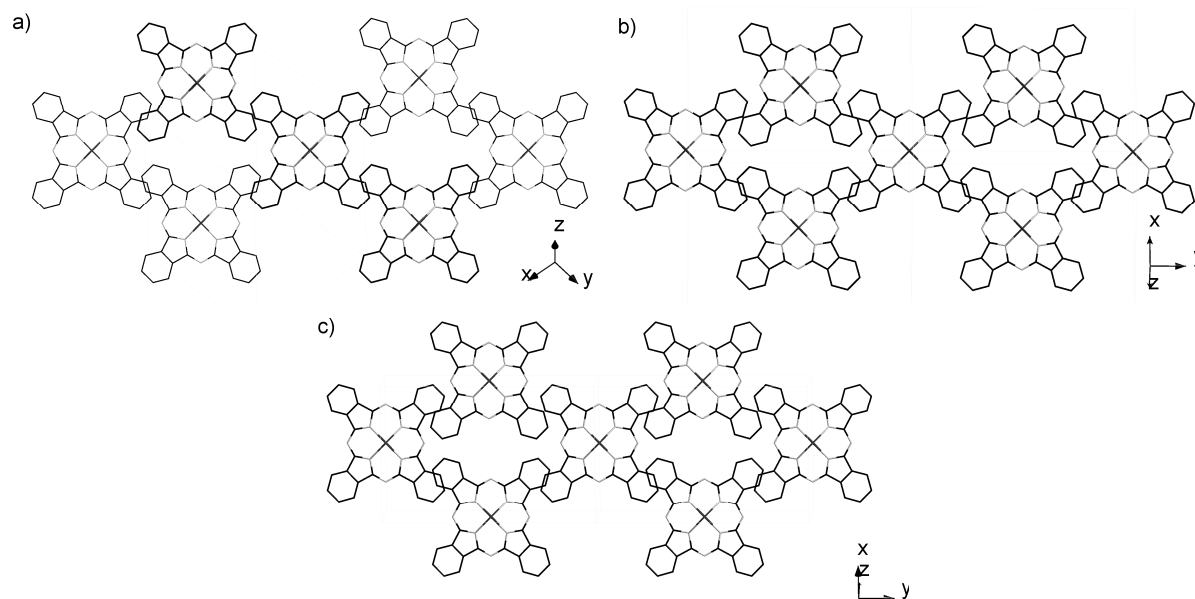


Abbildung 29: Anordnung der π -Systeme der $[\text{Pc}^\# \text{TiO}]$ -Moleküle im Festkörper der aus Chloroform (a), DCM (b) und Benzol (c) erhaltenen Kristalle, Sicht entlang der $\text{Ti}=\text{O}$ -Bindung. Solvensmoleküle, Ligandperipherie und H-Atome sind der Übersicht wegen nicht dargestellt.

In Abbildung 30 wird die Vorgehensweise zur Bestimmung der lateralen Verschiebung der Moleküle am Beispiel von Struktur a) erläutert. Hierzu wurde ein Ausschnitt aus einer Säule der Kristallstruktur gewählt, in dem die Moleküle 1-3 enthalten sind, welche in axialer Richtung überlappen. Im mittleren Molekül 2 wurden die Achsen N_{meso} und N_{iso} bestimmt. Anschließend wurde die Verschiebungsachsen zu den Nachbarmolekülen 1 und 3 durch die lineare Verbindung der zentralen Titanatome bestimmt. Es zeigt sich, dass der Winkel zwischen der Verschiebungsachse 1-2-3 und der N_{iso} -Achse geringer ist als der Winkel zwischen der Verschiebungsachsen 1-2-3 und der N_{meso} -Achse. Somit liegt eine laterale Verschiebung der Moleküle entlang der N_{iso} -Achsen vor. Zur Bestimmung der Achsen in den Strukturen b) und c) wurde analog vorgegangen.

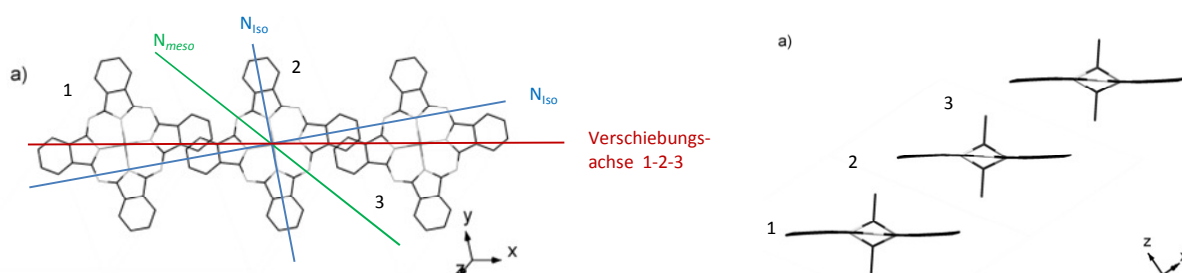
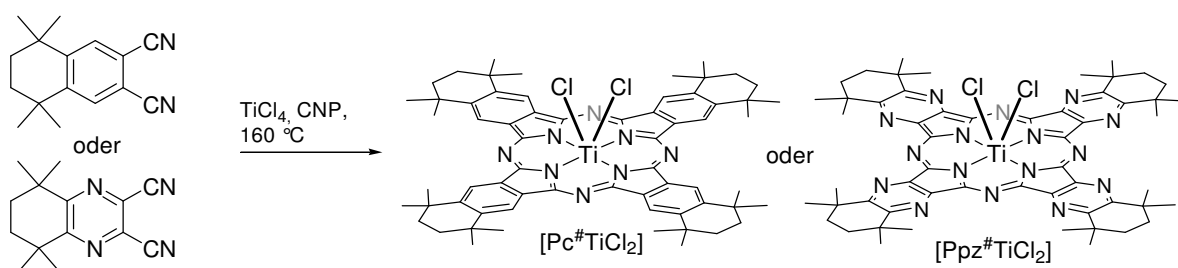


Abbildung 30: Vorgehensweise zur Bestimmung der Verschiebungsrichtung in den Kristallstrukturen am Beispiel der Struktur a). Links: Lage der Achsen N_{meso} , N_{iso} sowie der Verschiebungsachse 1-2-3. Rechts: Seitenansicht der Moleküle 1-3. Solvensmoleküle, Ligandperipherie und H-Atome sind der Übersicht wegen nicht dargestellt.

2.2.1.2 Dichloridokomplexe

Zur Darstellung axial funktionalisierter Titanporphyrazine erschienen Dichloridokomplexe als geeignete Vorläufer. Daher wurden analog zur Darstellung von $[\text{Pc}^\# \text{TiCl}_2]$ ^[30] die neuen Komplexe $[\text{Pc}^\# \text{TiCl}_2]$ und $[\text{Ppz}^\# \text{TiCl}_2]$ durch Zyklisierung der Dinitrilvorläufer mit TiCl_4 in CNP dargestellt (Schema 26). Die Produkte konnten in Ausbeuten von 27% und 11% erhalten werden. Eine weitere Methode zur Darstellung von Titandichloridophthalocyaninen ist die Zyklisierung mit TiCl_3 als Templat.^[161] In zukünftigen Experimenten könnte daher geprüft werden, ob diese Methode auch für $\text{PN}^\#$ oder $\text{PyzDN}^\#$ zum Erfolg führt und somit eventuell bessere Ausbeuten erzielt werden können. Durch gezielte Hydrolyse der reaktiven Dichloridverbindungen können auf diese Weise auch $[\text{Pc}^\# \text{TiO}]$ und $[\text{Ppz}^\# \text{TiO}]$ erhalten werden. Die somit erzielten Gesamtausbeuten der Titanylverbindungen sind vergleichbar mit den Ergebnissen der Zyklisierungen mit $\text{Ti}(\text{OnBu})_4$ als Templat (Abschnitt 2.2.1.1).



Schema 26: Darstellung von $[\text{Pc}^\# \text{TiCl}_2]$ und $[\text{Ppz}^\# \text{TiCl}_2]$.

Die *cis*-Anordnung der Chloridoliganden ist für Phthalocyanine typisch, während für die kleineren Porphyrine *trans*-Anordnungen gefunden werden. Aufgrund des ausgedehnteren planaren Systems in Phthalocyaninen werden die Chloridoliganden nicht in die elektronisch ungünstige *trans*-Anordnung gedrängt. Die resultierende C_{2v} -Symmetrie bewirkt, dass die peripheren Methylgruppen in NMR-Spektren zwei Singulets zeigen, welche den Gruppen auf der konvexen bzw. der konkaven Molekülseite entsprechen. Die UV/Vis-Spektren von $[\text{Pc}^\# \text{TiCl}_2]$ ($\lambda_{\text{max}} = 713 \text{ nm}$) und $[\text{Ppz}^\# \text{TiCl}_2]$ ($\lambda_{\text{max}} = 649 \text{ nm}$) weisen keine signifikanten Unterschiede zu den Spektren von $[\text{Pc}^\# \text{TiO}]$ und $[\text{Ppz}^\# \text{TiO}]$ auf. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die HOMO- und LUMO-Niveaus größtenteils in den aromatischen Systemen der Makrozyklen lokalisiert sind. Eine Veränderung des Axialliganden hat auf diese Orbitale kaum Einfluss.^[12, 65, 66, 162]

$[\text{Pc}^\# \text{TiCl}_2]$ kristallisierte aus einer gesättigten DCM-Lösung bei 4°C in der kubischen Raumgruppe $\text{Im}\bar{3}$.^[156] Die Molekülstruktur ist in Abbildung 31 dargestellt. Aufgrund der Symmetrie ist nur ein Viertel des Moleküls in der asymmetrischen Einheit enthalten. Das Titanatom ist trigonal-pyramidal von den Cl- und N_{iso} -Atomen umgeben. Die Chloridoliganden liegen auf der konvexen Molekülseite oberhalb der N_{meso} -Achse. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{Pc}^\# \text{TiCl}_2]$ und $[\text{PcTiCl}_2]$ ^[30] sind in Tabelle 6 gegenübergestellt. Es ist zu erkennen, dass die Bindungsgeometrien in beiden Komplexen gut übereinstimmen. Das Titanatom ist mit $d_{\text{Ti out of plane}} = 0.834 \text{ \AA}$ weiter aus der Ebene der

Isoindolinstickstoffatome heraus versetzt als in den Strukturen von $[\text{Pc}^\# \text{TiO}]$ (0.660-0.749 Å). Dies hat zur Folge, dass das aromatische System stärker von der Planarität abweicht, was sich in dem Wert für $\varphi_{\text{Isoindolin}} = 5.4\text{-}9.3^\circ$ widerspiegelt. Das Molekül nimmt somit eine Schalenkonformation ein.

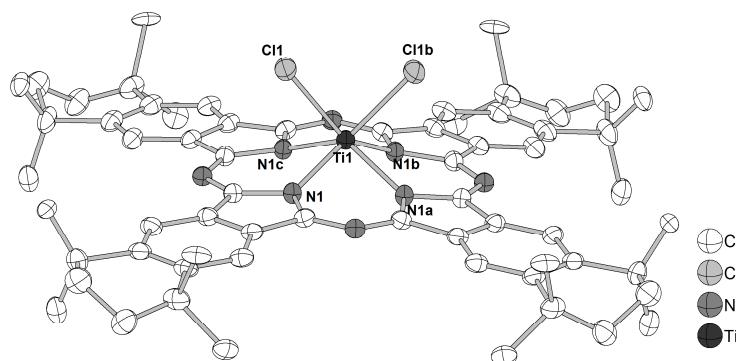


Abbildung 31: Molekülstruktur von $[\text{Pc}^\# \text{TiCl}_2]$. H-Atome sind der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet.

Tabelle 6: Ausgewählte Strukturparameter für $[\text{Pc}^\# \text{TiCl}_2]$ und $[\text{PcTiCl}_2]$ (Bindungslängen in Å, Winkel in °).

	$[\text{Pc}^\# \text{TiCl}_2]$	$[\text{PcTiCl}_2]^{[30]}$
Ti1-Cl1	2.328(2)	2.324(5), 2.309(6)
Ti1-N1	2.086(3)	2.090(13), 2.095(9), 2.060(10), 2.106(10)
Cl1-Ti1-Cl1b	81.7(1)	82.4 (2)
N1-Ti1-Cl1	83.5(1)	88.0(3), 79.4(3), 80.8(4), 87.4(4)
N1a-Ti1-Cl1	135.9(1)	127.0(4), 127.8(3), 145.1(3), 143.7(4)
N1-Ti1-N1a	78.8(2)	78.7(4), 79.1(4)
N1-Ti1-N1b	132.9(2)	135.7(5), 129.6(5)
dTi _{out of plane} *	0.834	0.84
$\varphi_{\text{Isoindolin}}$ *	5.4-9.3	3.9-18.0

* dTi_{out of plane}: Abstand des Titanatoms von der Ebene der Isoindolinstickstoffatome.

$\varphi_{\text{Isoindolin}}$: Winkel zwischen den Ebenen zweier benachbarter Isoindolineinheiten.

In Abbildung 32 ist die Anordnung der $[\text{Pc}^\# \text{TiCl}_2]$ -Moleküle im Kristallgitter dargestellt. Anders als in den parallel angeordneten Strukturen von $[\text{Pc}^\# \text{TiO}]$ und $[\text{PcTiCl}_2]$ ist $[\text{Pc}^\# \text{TiCl}_2]$ in *face-to-face*-Dimeren angeordnet. Zwischen den Makrozyklen sind sieben fehlgeordnete Moleküle DCM pro $[\text{Pc}^\# \text{TiCl}_2]$ -Dimer enthalten. In der kubischen Struktur sind die Dimere gegenüber den Orientierungen der benachbarten Dimere um 90° verkippt, was eine ungewöhnliche Anordnung für Phthalocyanine darstellt. Aufgrund der fehlenden Überlappung der π -Systeme sind für diese Struktur keine guten Leitfähigkeitseigenschaften zu erwarten. Durch Fluoreszenzspektroskopie am Festkörper könnte geklärt werden, ob die dimere Anordnung zur Fluoreszenzlöschung führt.

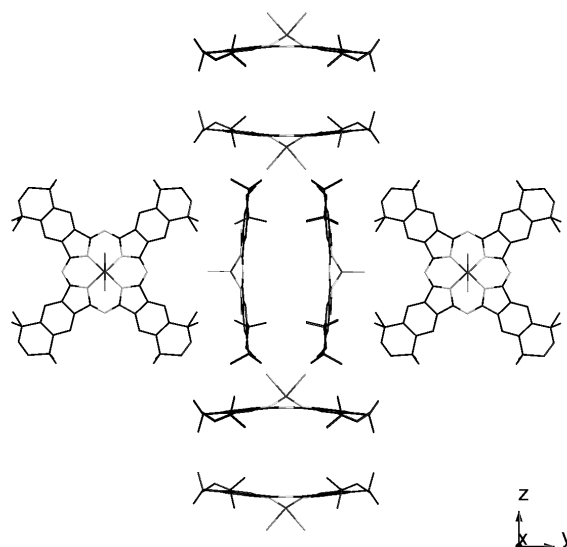
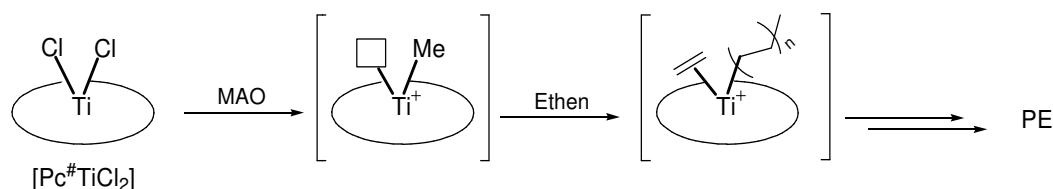


Abbildung 32: Anordnung der $[\text{Pc}^\# \text{TiCl}_2]$ -Moleküle im Festkörper. Solvensmoleküle und H-Atome sind der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet.

2.2.1.3 Titanphthalocyanine als Katalysatoren in der Ethenpolymerisation

In der Literatur wurden bereits einige Beispiele von phthalocyaninkatalysierten Polymerisationsreaktionen beschrieben.^[163-167] Die Komplexe wurden in der radikalischen Polymerisation von Vinylmonomeren,^[165, 166] der ringöffnenden Polymerisation von Epoxiden^[163, 164] sowie der Insertionspolymerisation von Ethen und α -Olefinen^[167] eingesetzt. Aufgrund der *cis*-Anordnung der Chloridoliganden schien $[\text{Pc}^\# \text{TiCl}_2]$ ein geeigneter Präkatalysator für die Insertionspolymerisation von Alkenen zu sein. Durch Aktivierung mit MAO können *cis*-Dichloridokomplexe in aktive, kationische Spezies überführt werden, welche in der Lage sind, Ethen zu PE umzusetzen (Schema 27). Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, wurden $[\text{Pc}^\# \text{TiCl}_2]$, $[\text{Pc}^\# \text{TiO}]$, $[(\text{PhO})_4 \text{PcTiCl}_2]$ ^[168] und Eurecen 5031® in Chlorbenzol mit 1000 Äquivalenten MAO unter Normaldruck mit Ethen umgesetzt.^[156] Ähnliche Bedingungen wurden von Long *et al.* für lösliche Vanadynaphthalocyanine angewendet.^[167]



Schema 27: Polymerisation von Ethen mit $[\text{Pc}^\# \text{TiCl}_2]$.

Die Ergebnisse der Polymerisation sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Die Schmelzpunkte der erhaltenen Polymere liegen mit 133-137 °C im Bereich von HDPE (*high density polyethylene*), welches das typische Produkt einer Insertionspolymerisation ist. Die Dichloridokomplexe $[\text{Pc}^\# \text{TiCl}_2]$ und $[(\text{PhO})_4 \text{PcTiCl}_2]$ zeigen mit 27 bzw. 25 g/mmol·h·bar

vergleichbare Aktivitäten. In dem Experiment mit $[\text{Pc}^\#\text{TiO}]$ wurde weniger PE gebildet als im Vergleichsexperiment ohne Katalysator, daher kann $[\text{Pc}^\#\text{TiO}]$ als inaktiv angesehen werden. Dies untermauert den angenommenen Aktivierungsschritt der Chloridabstraktion durch MAO (Schema 27). Verglichen mit der Aktivität von Eurecen 5031[®] unter den getesteten Bedingungen (356 g/mmol·h·bar) sind die Phthalocyaninkomplexe allerdings nicht konkurrenzfähig. Trotzdem verdeutlicht dieses Ergebnis, dass die Reaktivität von Titanphthalocyaninen mit der anderer Titankomplexe prinzipiell vergleichbar ist, sofern eine ausreichende Löslichkeit der Komplexe gewährleistet ist.

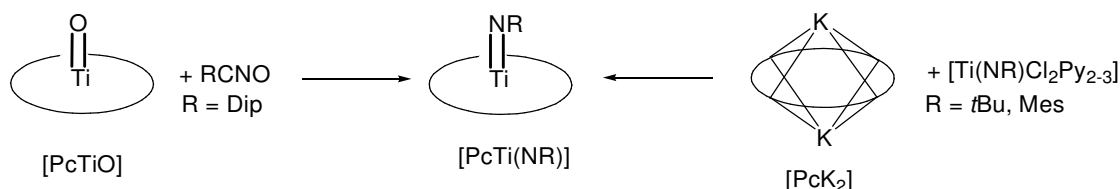
Tabelle 7: Ergebnisse der Ethenpolymerisation.*

Kat	t / h	p / bar	Menge PE / mg	Schmelzpunkt PE	Aktivität / g/mmol·h·bar
-	1	1	40	n.b.	-
$[\text{Pc}^\#\text{TiCl}_2]^a$	1	1	270	137 °C	27
$[\text{Pc}^\#\text{TiO}]^a$	1	1	11	134 °C	1
$[(\text{PhO})_4\text{PcTiCl}_2]^a$	1	1	250	n.b.	25
Eurecen 5031 ^a	0.5	1	1782	133 °C	356
$[\text{tBuNPcVO}]^{[167]b}$	4	48	1000	n.b.	1

* Reaktionsbedingungen: a: $n_{\text{cat}} = 10 \mu\text{mol}$, $n_{\text{MAO}} = 10 \text{ mmol}$, 1000 eq, in 50 mL Chlorbenzol, 50 °C; b: $n_{\text{cat}} = 10 \mu\text{mol}$, $n_{\text{MAO}} = 1 \text{ mmol}$, 100 eq, in 10 mL Chlorbenzol in einem 120 mL Glasautoklaven, 50 °C.

2.2.1.4 Imidokomplexe des $\text{Pc}^\#$ -Liganden

In der Arbeitsgruppe SUNDERMEYER wurden bereits Synthesestrategien zur Darstellung von Imidotitanverbindungen des unsubstituierten Liganden Pc entwickelt.^[10, 11, 31, 65] Die Komplexe wurden aus $[\text{PcTiO}]$ und Arylisocyanaten oder durch Komplexierung von Titankomplexvorläufern mit $[\text{PcK}_2]$ dargestellt (Schema 28).

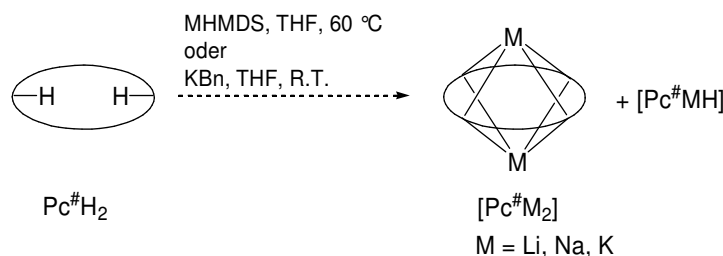


Schema 28: Darstellung von Titanimidophthalocyaninen.

KÄSMARKER konnte zeigen, dass die Arylisocyanatmetathese für das lösliche $[\text{Pc}^\#\text{TiO}]$ Gemische aus Oxido-, Imido- und Ureatokomplexen ergibt, welche nicht getrennt werden konnten.^[16] Daher wurde versucht, selektive Darstellungsmethoden für Imidokomplexe ausgehend von $\text{Pc}^\#\text{H}_2$ oder $[\text{Pc}^\#\text{TiCl}_2]$ zu entwickeln.

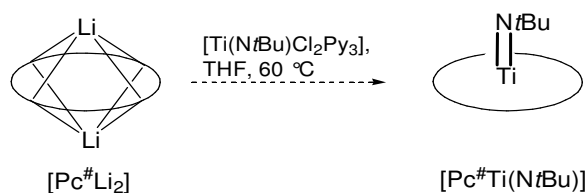
$[\text{Pc}^\#\text{Ti}(\text{NtBu})]$ sollte durch Umsetzung von $[\text{Ti}(\text{NtBu})\text{Cl}_2\text{Py}_3]$ mit dem deprotonierten $\text{Pc}^\#$ -Liganden dargestellt werden. Allerdings konnten durch Umsetzung von $\text{Pc}^\#\text{H}_2$ mit LiHMDS oder KBN nicht selektiv die zweifach deprotonierten Spezies $[\text{Pc}^\#\text{Li}_2]$ und $[\text{Pc}^\#\text{K}_2]$ erhalten werden (Schema 29). Es wurden immer Gemische aus $[\text{Pc}^\#\text{M}_2]$, $[\text{Pc}^\#\text{MH}]$ und $\text{Pc}^\#\text{H}_2$ erhalten. Nur $[\text{Pc}^\#\text{Na}_2]$ konnte durch Umsetzung von $\text{Pc}^\#\text{H}_2$ mit NaHMDS in THF selektiv dargestellt werden. Das Natriumsalz konnte NMR- und UV/Vis-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch identifiziert werden. Im NMR-Spektrum ist eine Verschiebung der

Signale gegenüber $\text{Pc}^{\#}\text{H}_2$ zu beobachten. Die Symmetrieänderung von D_{2h} im protonierten Liganden zu D_{4h} in $[\text{Pc}^{\#}\text{Na}_2]$ bewirkt, dass im UV/Vis-Spektrum statt der aufgespaltenen Q-Bande in $\text{Pc}^{\#}\text{H}_2$ eine einzige Q-Bande bei 683 nm zu sehen ist. Allerdings reagierte $[\text{Pc}^{\#}\text{Na}_2]$ nicht mit $[\text{Ti}(\text{NtBu})\text{Cl}_2\text{Py}_3]$, was möglicherweise auf die geringe Triebkraft der NaCl-Eliminierung zurückzuführen ist.



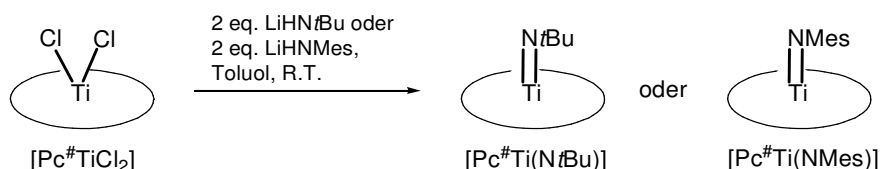
Schema 29: Unvollständige Deprotonierung von $\text{Pc}^{\#}\text{H}_2$. Die Ellipsen repräsentieren den makrozyklischen Liganden. Die Reaktionen mit LiHMDS und KBn verliefen unselektiv.

Da nur die zweifach deprotonierten Erdalkalimetallsalze in Salzeliminierungsreaktionen reagieren, wurde das Gemisch aus $[\text{Pc}^{\#}\text{Li}_2]$, $[\text{Pc}^{\#}\text{LiH}]$ und $\text{Pc}^{\#}\text{H}_2$ ohne weitere Trennung mit $[\text{Ti}(\text{NtBu})\text{Cl}_2\text{Py}_3]$ in THF bei 60 °C umgesetzt (Schema 30). Durch Extraktion des Imidokomplexes in Toluol konnte dieser weitgehend von unreaktiertem $\text{Pc}^{\#}\text{H}_2$ und $[\text{Pc}^{\#}\text{LiH}]$ getrennt werden, sodass ein NMR-spektroskopisch reines Produkt erhalten wurde. Allerdings konnten durch MALDI-TOF-Massenspektrometrie neben dem Molekülionensignal von $[\text{Pc}^{\#}\text{Ti}(\text{NtBu})]$ noch Reste von $\text{Pc}^{\#}\text{H}_2$ und $[\text{Pc}^{\#}\text{LiH}]$ nachgewiesen werden. Die Methode der Metallierung, welche in der Umsetzung von $[\text{PcK}_2]$ mit $[\text{Ti}(\text{NR})\text{Cl}_2\text{Py}_n]$ zum Erfolg geführt hatte, lässt sich daher nicht selektiv auf die löslichen $\text{Pc}^{\#}$ -Komplexe übertragen. Dies liegt an der unvollständigen Deprotonierung von $\text{Pc}^{\#}\text{H}_2$, welches aufgrund der elektronenschiebenden Cyclohexylringe weniger acide ist als PcH_2 . Außerdem konnte das erhaltene Produktgemisch aufgrund der ähnlichen Löslichkeiten der Komponenten nicht vollständig separiert werden.



Schema 30: Umsetzung von $\text{Pc}^{\#}\text{H}_2$ zu $[\text{Pc}^{\#}\text{Ti}(\text{NtBu})]$ durch Metallierung. Die Reaktion verlief unselektiv.

Die Umsetzung von $[\text{Pc}^{\#}\text{TiCl}_2]$ mit Alkalimetallsalzen von Alkyl- und Arylaminen zu Imidokomplexen verlief hingegen erfolgreich (Schema 31).^[156] $[\text{Pc}^{\#}\text{Ti}(\text{NtBu})]$ und $[\text{Pc}^{\#}\text{Ti}(\text{NMes})]$ konnten unter milden Bedingungen bei Raumtemperatur in Ausbeuten von 21% bzw. 75% erhalten werden. Die geringe Ausbeute im Fall von $[\text{Pc}^{\#}\text{Ti}(\text{NtBu})]$ lässt sich auf die gute Löslichkeit des Produkts zurückführen.

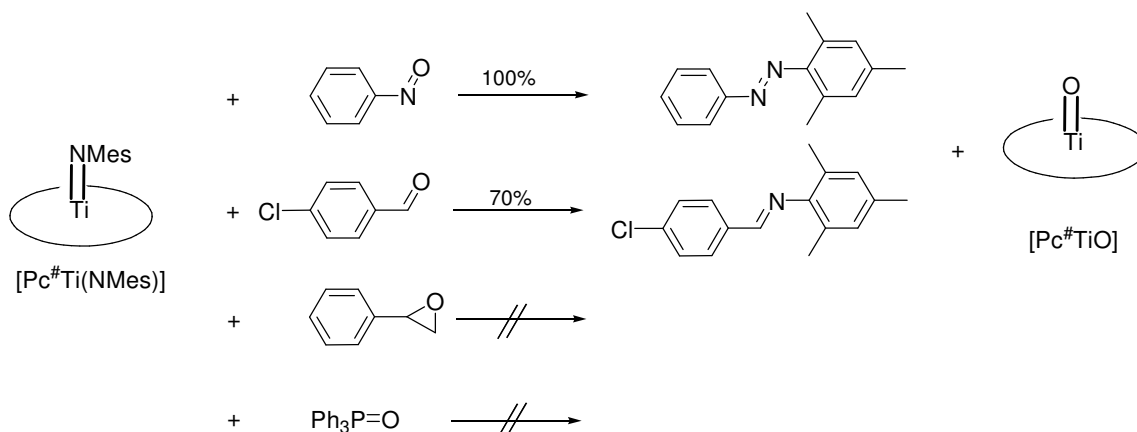


Schema 31: Darstellung von $[\text{Pc}^\#\text{Ti}(\text{N}t\text{Bu})]$ und $[\text{Pc}^\#\text{Ti}(\text{NMes})]$.

$[\text{Pc}^\#\text{Ti}(\text{N}t\text{Bu})]$ und $[\text{Pc}^\#\text{Ti}(\text{NMes})]$ wurden NMR-, UV/Vis- und IR-spektroskopisch sowie durch Elementaranalyse und HR-Massenspektrometrie eindeutig charakterisiert. In den ^1H -NMR-Spektren wurde die charakteristische Tieffeldverschiebung der Phthalocyaninprotonen beobachtet. Die Signale der Axialliganden sind hingegen hochfeldverschoben, was auf den starken Ringstrom in Phthalocyaninkomplexen zurückzuführen ist.^[66, 169] So werden die Signale der $\text{Pc}^\#$ -Protonen in $[\text{Pc}^\#\text{Ti}(\text{N}t\text{Bu})]$ bei 9.55 ppm beobachtet, während diejenigen der *Tert*butylgruppe bei -1.36 ppm erschienen. Aufgrund der C_{4v} -Symmetrie der Imidokomplexe in Lösung werden jeweils zwei Signale für die peripheren Methylgruppen beobachtet. Die UV/Vis-Spektren werden durch die Einführung der Imidogruppen nicht beeinflusst.

2.2.1.5 Reaktivität von $[\text{Pc}^\#\text{Ti}(\text{NMes})]$ in Atomgruppentransferreaktionen

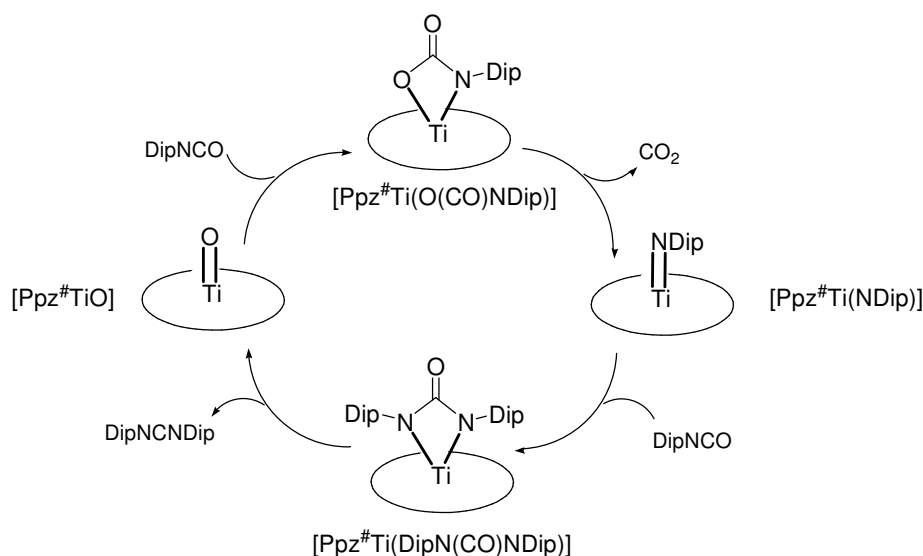
Für Titanimidoporphyrine ist bekannt, dass das $\text{N}=\text{R}$ -Fragment in Atomgruppentransferreaktionen auf reaktive Substrate wie Aldehyde oder Nitrosoverbindungen übertragen werden kann.^[62] Um die Reaktivität von Titanimidoporphyrinen mit der von Titanimidophthalocyaninen vergleichen zu können, wurde $[\text{Pc}^\#\text{Ti}(\text{NMes})]$ in NMR-Experimenten in d_6 -Benzol bei Raumtemperatur mit Nitrosobenzol, *p*-Chlorbenzaldehyd, Styroloxid und Triphenylphosphinoxid umgesetzt (Schema 32). Die Produkte wurden zusätzlich massenspektrometrisch untersucht. Mit Nitrosobenzol konnte nach fünf Minuten der vollständige Umsatz zu Mesitylphenyldiazonen und $[\text{Pc}^\#\text{TiO}]$ beobachtet werden. Der Umsatz von $[\text{Pc}^\#\text{Ti}(\text{NMes})]$ und *p*-Chlorbenzaldehyd zu $[\text{Pc}^\#\text{TiO}]$ und *p*-Chlorbenzylidenmesitylamin erfolgte innerhalb von 24 h zu 70%. Mit Styroloxid und Triphenylphosphinoxid war nach 24 h kein Umsatz zu erkennen. $[\text{Pc}^\#\text{Ti}(\text{NMes})]$ reagiert also nur mit sehr reaktiven Substraten in Atomgruppentransferreaktionen. Diese Reaktivität ist vergleichbar mit der von Titanimidoporphyrinen.^[62]



Schema 32: Reaktivität von $[\text{Pc}^\#\text{Ti(NMes)}]$ in Atomgruppentransferreaktionen.

2.2.1.6 Imido- und Ureatokomplexe des $\text{Ppz}^\#\text{-Liganden}$

Obwohl $\text{Ppz}^\#\text{H}_2$ aufgrund des elektronenarmen, aromatischen Systems acider ist als $\text{Pc}^\#\text{H}_2$, führte die Umsetzung mit KBn und $[\text{Ti(NtBu)Cl}_2\text{Py}_3]$ nicht zur Komplexierung des Titanimidofragments. Auch die Reaktion von $[\text{Ppz}^\#\text{TiCl}_2]$ mit Lithiumamiden lieferte nicht die gewünschten Imidokomplexe. Vermutlich erschweren die Pyrazinstickstoffatome im Liganden die selektive Reaktion der Lithiumbasen mit dem Zentralmetall. Die dritte Methode zur Darstellung von Arylimidokomplexen stellt die Metathese von $[\text{Ppz}^\#\text{TiO}]$ mit Arylisocyanaten bei hohen Temperaturen dar (Schema 33). Fünf Äquivalente des sterisch anspruchsvollen DipNCO wurden daher mit $[\text{Ppz}^\#\text{TiO}]$ in CNP auf 150 °C erhitzt, wobei die Reaktion jedoch nicht auf der Stufe des Imidokomplexes stoppte. Durch Anlagerung eines zweiten Äquivalents DipNCO wurde der Ureatokomplex $[\text{Ppz}^\#\text{Ti(DipN(CO)NDip)}]$ gebildet. Da unter Cycloreversion und Abspaltung des Carbodiimids DipNCNDip $[\text{Ppz}^\#\text{TiO}]$ zurückerhalten werden kann, wurde wie bei den Experimenten mit $[\text{Pc}^\#\text{TiO}]$ ^[16] eine nicht trennbare Mischung von $[\text{Ppz}^\#\text{TiO}]$, $[\text{Ppz}^\#\text{Ti(NDip)}]$ und $[\text{Ppz}^\#\text{Ti(DipN(CO)NDip)}]$ erhalten.



Schema 33: Umsetzung von $[\text{Ppz}^\#\text{TiO}]$ mit DipNCO .

Durch NMR-Experimente in C_6D_5Br bei 100 °C sollte überprüft werden, ob die Umsetzungen von $[Ppz^{\#}TiO]$ mit einem oder zwei Äquivalenten $DipNCO$ zur selektiven Darstellung von $[Ppz^{\#}Ti(NDip)]$ oder $[Ppz^{\#}Ti(DipN(CO)NDip)]$ führt. In beiden Fällen konnte nach zwei Tagen die Bildung von $[Ppz^{\#}Ti(NDip)]$ beobachtet werden (Abbildung 33). Die Signale der *Isopropyl*gruppen der axialen Imidogruppe erscheinen hochfeldverschoben bei -0.12 bis 0.07 ppm. Im Bereich von 2.17 bis 2.15 ppm wurden zwei Signale beobachtet, welche den Methylenprotonen in $[Ppz^{\#}Ti(NDip)]$ und unreaktiertem $[Ppz^{\#}TiO]$ zugeordnet werden konnten. Nach sechs Tagen war $DipCNO$ nahezu vollständig umgesetzt, während die Intensität der Signale von $[Ppz^{\#}Ti(NDip)]$ wieder zurückgegangen ist. Dies kann durch die weitere Umsetzung von $[Ppz^{\#}Ti(NDip)]$ zu $[Ppz^{\#}Ti(DipN(CO)NDip)]$ erklärt werden, welches durch Abspaltung von $DipNCNDip$ zu $[Ppz^{\#}TiO]$ weiter reagieren kann. Die neuen Signale bei 2.94 und 1.34 ppm mit dem typischen Kopplungsmuster von *Isopropyl*gruppen können $DipNCNDip$ zugeordnet werden. Die Signale von $[Ppz^{\#}Ti(DipN(CO)NDip)]$ konnten aufgrund von Überlagerungen nicht eindeutig zugeordnet werden, allerdings muss zur Bildung des Carbodiimids die Stufe des Ureatokomplexes durchlaufen werden. Außerdem konnte $[Ppz^{\#}Ti(DipN(CO)NDip)]$ durch APCI-HR-Massenspektrometrie eindeutig nachgewiesen werden.

Da eine Trennung der Oxido- Imido- und Ureatokomplexe nicht möglich ist, müssen für die Umsetzung von $[Ppz^{\#}TiO]$ mit Arylisocyanaten Bedingungen gefunden werden, unter denen nur ein Produkt gebildet wird. Hierfür sind die Wahl von Reaktionsdauer und -temperatur ebenso entscheidend wie die sterischen und elektronischen Eigenschaften des Arylisocyanates.

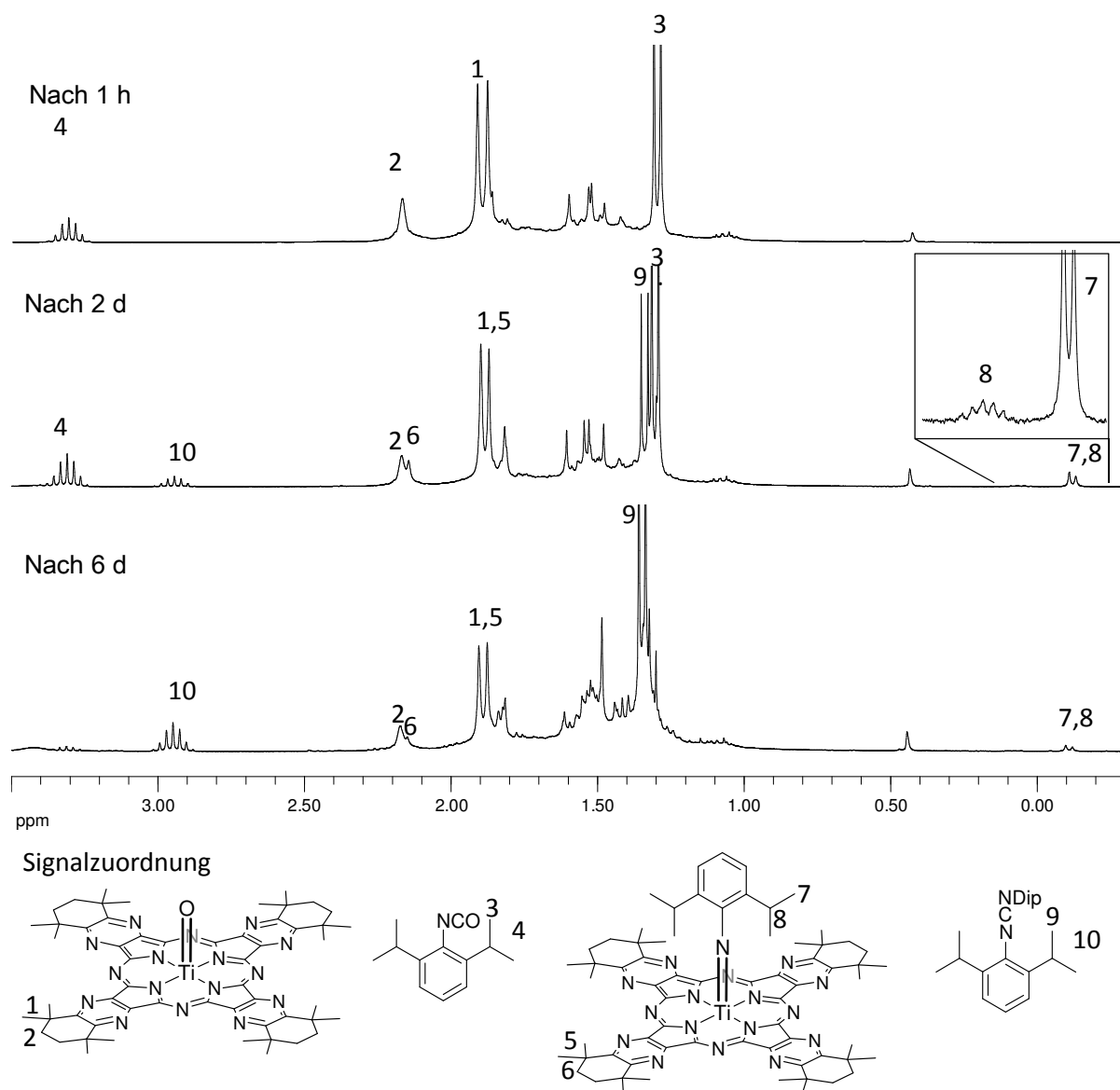
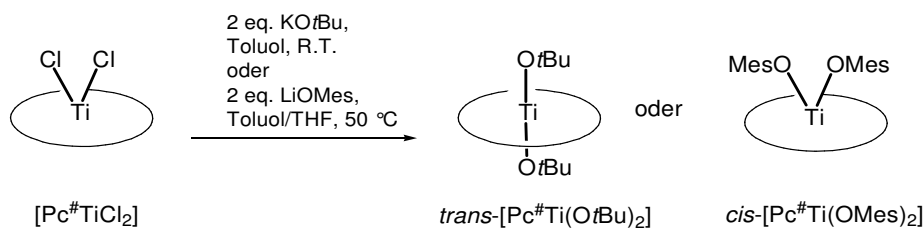


Abbildung 33: Umsetzung von [Ppz#TiO] mit zwei Äquivalenten DipNCO im NMR-Maßstab (C₆D₅Br, 100 °C, 300 MHz).

2.2.1.7 Alkoxido- und Aryloxidokomplexe

Ähnlich wie bei der Darstellung der Imidokomplexe [Pc#Ti(NR)] konnten die Alkoxido- bzw. Aryloxidokomplexe *trans*-[Pc#Ti(OtBu)₂] und *cis*-[Pc#Ti(OMes)₂] durch Umsetzung von [Pc#TiCl₂] mit KOtBu bzw. LiOMes unter milden Bedingungen erhalten werden (Schema 34).^[156]



Schema 34: Darstellung von *trans*-[Pc[#]Ti(OtBu)₂] und *cis*-[Pc[#]Ti(OMes)₂].

Die Unterscheidung der *cis*- und *trans*-Isomere erfolgte anhand der ¹H-NMR-Spektren: Im Fall der sterisch anspruchsvollen OtBu-Liganden ist für die peripheren Pc[#]-Methylgruppen nur ein Signal zu beobachten, was für eine D_{4h}-Symmetrie spricht (Abbildung 34). Eine *trans*-Anordnung sterisch sehr anspruchsvoller Axialliganden wurde auch durch die Kristallstruktur von *trans*-[PcTi(OSiPh₃)₂] bestätigt.^[31] Für *cis*-[Pc[#]Ti(OMes)₂] werden, wie für C_{4v}-symmetrische Komplexe üblich, zwei Signale für die Methylgruppen beobachtet. Die Q-Banden in den Absorptionsspektren liegen mit 712 nm (*trans*-[Pc[#]Ti(OtBu)₂]) bzw. 717 nm (*cis*-[Pc[#]Ti(OMes)₂]) im üblichen Bereich.

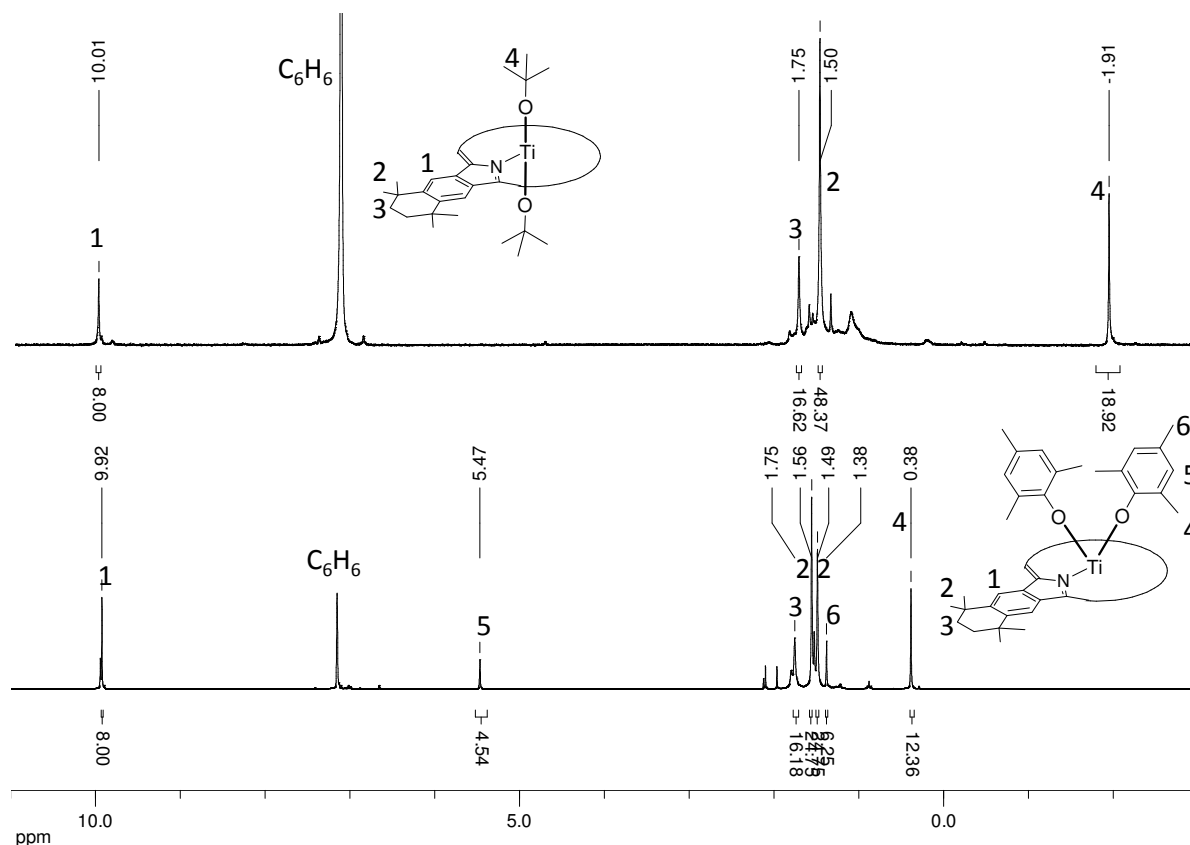
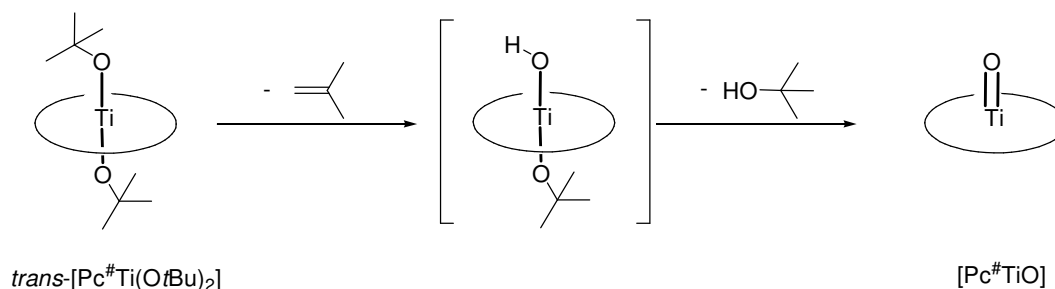


Abbildung 34: ¹H-NMR-Spektren von *trans*-[Pc[#]Ti(OtBu)₂] und *cis*-[Pc[#]Ti(OMes)₂] in C₆D₆ (300 MHz).

Trans-[Pc[#]Ti(OtBu)₂] und *cis*-[Pc[#]Ti(OMes)₂] sind in Lösung sehr hydrolyselabil. Für *trans*-[Pc[#]Ti(OtBu)₂] ist außerdem die Möglichkeit zur Eliminierung von Isobuten und Isopropanol relevant, wodurch der Komplex auch in Abwesenheit von Wasser zu [Pc[#]TiO] reagieren kann (Schema 35). Es empfiehlt sich daher, Lösungen des Komplexes nicht für längere Zeit zu lagern und kurze Reaktionszeiten zu wählen.

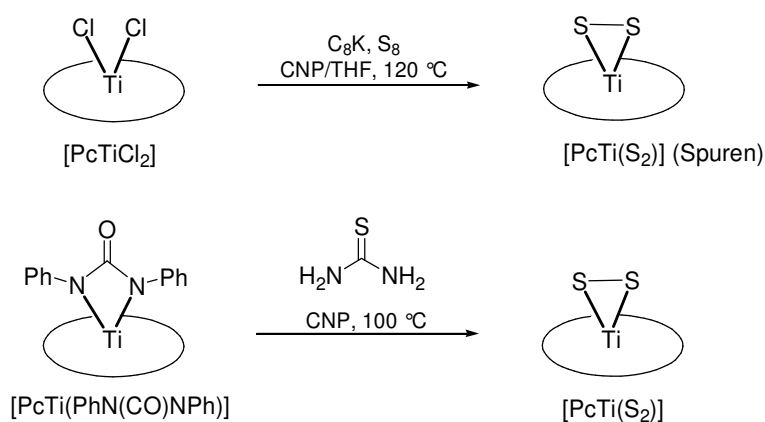


Schema 35: Zersetzung von $\text{trans-[Pc}^\#\text{Ti(OtBu)}_2\text{]}$ durch Eliminierung von Isobuten und Isopropanol.

2.2.1.8 Höhere Homologe von Oxido- und Peroxidokomplexen

Sulfido- und Selenidokomplexe sind die höheren Homologen von Oxidokomplexen, während Disulfido- und Diselenidokomplexe die höheren Homologen von Peroxidospezies darstellen. Die Komplexe mit den schwereren Elementen Schwefel und Selen sind von besonderem Interesse im Hinblick auf ihre optoelektronische Eigenschaften. Für Titanporphyrine wurden daher Synthesestrategien für Komplexe der Typen $[\text{PorTiE}]$ und $[\text{PorTi(E)}_2]$ mit $\text{E} = \text{O}, \text{S}$ und Se entwickelt.^[73, 170] Für Titanphthalocyanine sind neben den Komplexen $[\text{PcTiO}]$ und $[\text{PcTi(O}_2\text{)}]$ ^[30] auch die Komplexe $[\text{PcTiS}]$ und $[\text{PcTi(S}_2\text{)}]$ ^[31] bekannt. Selenverbindungen wurden bisher nicht beschrieben.

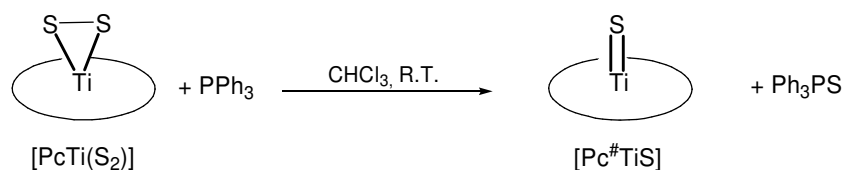
Die Darstellung von $[\text{PcTiS}]$ und $[\text{PcTi(S}_2\text{)}]$ durch Protolyse des Ureatokomplexes $[\text{PcTi(PhN(CO)NPh)}]$ mit H_2S lässt sich aufgrund der Giftigkeit von H_2Se nur schwer auf die Synthese von $[\text{PcTiSe}]$ und $[\text{PcTi(Se}_2\text{)}]$ übertragen. Daher wurden zunächst neue Methoden zur Darstellung von $[\text{PcTiS}]$ und $[\text{PcTi(S}_2\text{)}]$ untersucht. $[\text{PcTiCl}_2]$ wurde mit S_8 in Gegenwart des Reduktionsmittels C_8K umgesetzt (Schema 36). Zwar konnte $[\text{PcTi(S}_2\text{)}]$ massenspektrometrisch in Spuren nachgewiesen werden, allerdings war die Reaktion aufgrund der Unlöslichkeit aller drei Reaktanden unselektiv. Die Umsetzung von $[\text{PcTi(PhN(CO)NPh)}]$ mit Thioharnstoff, welcher *in situ* H_2S erzeugen kann, war hingegen erfolgreicher.



Schema 36: Versuche zur Darstellung von $[\text{PcTi(S}_2\text{)}]$.

In dem durch Umsetzung des Ureatokomplexes mit Thioharnstoff erhaltenen Produkt konnte $[\text{PcTi}(\text{S}_2)]$ durch hochaufgelöste Massenspektrometrie eindeutig nachgewiesen werden. Das Absorptionsmaximum im UV/Vis-Spektrum lag bei 690 nm und somit im typischen Bereich für PcTi-Komplexe. Allerdings lag der mittels Elementaranalyse ermittelte Schwefelgehalt mit 3.50% weit unter dem erwarteten Wert von 10.24%. Es muss daher davon ausgegangen werden, dass neben $[\text{PcTi}(\text{S}_2)]$ noch weitere, schwefelfreie Produkte erhalten wurden. Aufgrund der Unlöslichkeit konnte keine weitere Trennung der Substanzen erreicht werden.

Obwohl $[\text{PcTi}(\text{S}_2)]$ auf diesem Weg nicht analytisch rein erhalten worden war, konnte $[\text{PcTiS}]$ durch Reduktion mit Triphenylphosphin dargestellt und durch hochaufgelöste APCI-HRMS eindeutig nachgewiesen werden (Schema 37). Ebenso konnte die Bildung von Ph_3PS mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Im UV/Vis-Spektrum von $[\text{PcTi}(\text{S}_2)]$ war nach Zugabe von PPh_3 eine bathochrome Verschiebung der Q-Bande auf 695 nm zu beobachten (Abbildung 35). Dieses ungewöhnliche Verhalten aufgrund des Austauschs eines Axialliganden ist vermutlich auf die höhere Polarisierbarkeit des Sulfidokomplexes im Vergleich zu anderen PcTi-Verbindungen aufgrund des großen, weichen Axialliganden zurückzuführen. Dies könnte durch theoretische Berechnung der HOMO- und LUMO-Orbitale endgültig bestätigt werden.



Schema 37: Darstellung von $[\text{PcTiS}]$.

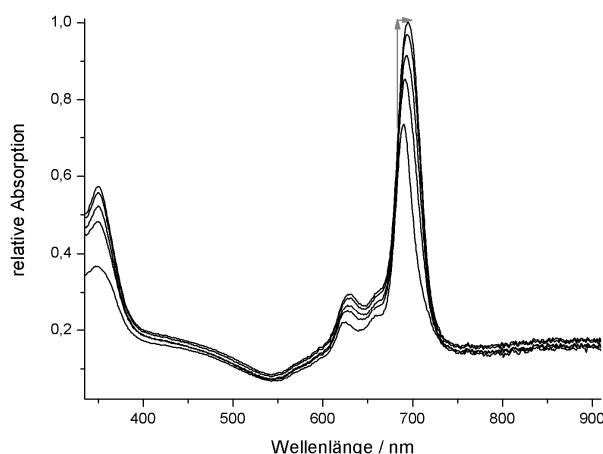
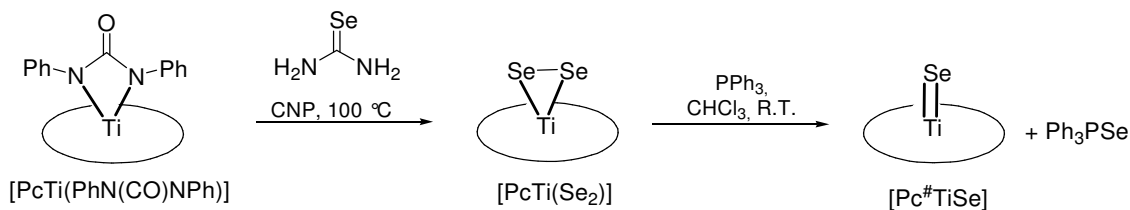


Abbildung 35: Zeitabhängige UV/Vis-Messung von $[\text{PcTi}(\text{S}_2)]$ unter Zugabe von PPh_3 . Messdauer: 14 Minuten. Die Pfeile verdeutlichen die Richtung des zeitlichen Verlaufs.

Die für die Sulfidokomplexe entwickelte Synthesestrategie ließ sich prinzipiell auch zur erstmaligen Synthese von Titanselenidophthalocyaninen anwenden. Durch Umsetzung von $[\text{PcTi}(\text{PhN}(\text{CO})\text{NPh})]$ mit Selenoharnstoff wurde $[\text{PcTi}(\text{Se}_2)]$ erhalten, welches durch

Reduktion mit PPh_3 in $[\text{PcTiSe}]$ überführt werden konnte. Die Produkte konnten durch APCI-HR-Massenspektrometrie identifiziert werden (Schema 38). Die Bildung von Ph_3PSe konnte zusätzlich mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie belegt werden.

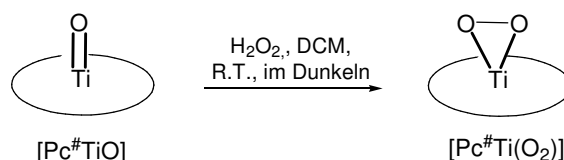


Schema 38: Darstellung von $[\text{PcTi}(\text{Se}_2)]$ und $[\text{PcTiSe}]$.

Das Absorptionsspektrum des Produkts der ersten Stufe zeigte die erwartete Q-Bande bei 690 nm. Allerdings konnte bei Zugabe von PPh_3 keine signifikante bathochrome Verschiebung beobachtet werden. Dies deutet darauf hin, dass ähnlich wie bei der Synthese der Sulfidokomplexe außer den gewünschten Produkten noch weitere Verbindungen gebildet wurden. Der Anteil von $[\text{PcTi}(\text{Se}_2)]$ am Produktgemisch ist scheinbar nicht groß genug um die erwartete Verschiebung der Q-Bande beobachten zu können. Da die Substanzen aufgrund ihrer schlechten Löslichkeiten nicht durch Extraktion oder Chromatographie getrennt werden konnten, ist die einzige denkbare Reinigungsmethode die Sublimation in einem Ofen mit einstellbarem Temperaturgradienten. Durch die unterschiedlichen Molekulargewichte könnte somit eine Trennung erreicht werden, obwohl diese Methode vermutlich nur schwer praktisch umsetzbar ist.

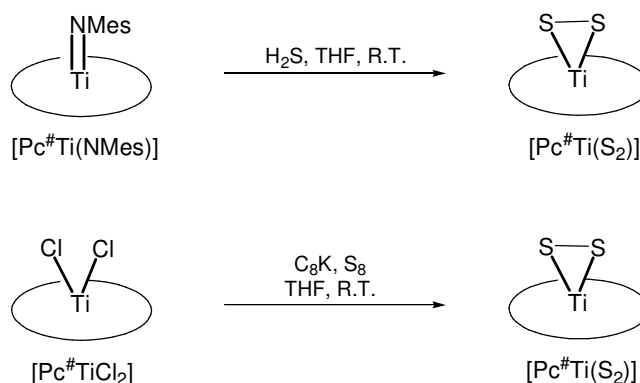
Eine weitere bekannte Methode zur Darstellung von $[\text{PcTi}(\text{S})]$ ist die Umsetzung von $[\text{PcTiO}]$ mit P_4S_{10} .^[11, 31] Es ist daher denkbar, dass $[\text{PcTiSe}]$ durch die Umsetzung von $[\text{PcTiO}]$ mit P_2Se_5 in Reinform erhalten werden kann. Entsprechende Untersuchungen konnten aus Zeitgründen im Rahmen dieser Arbeit nicht unternommen werden.

$[\text{PcTi}(\text{O}_2)]$ konnte durch Perhydrolyse von $[\text{PcTiO}]$ oder $[\text{PcTiCl}_2]$ mit H_2O_2 erhalten werden.^[30] Peroxidoverbindungen von substituierten Phthalocyaninen sind dagegen bislang nicht bekannt. Zur Darstellung des löslichen $[\text{Pc}^\#\text{Ti}(\text{O}_2)]$ wurde daher eine Dichlormethanolösung von $[\text{Pc}^\#\text{TiO}]$ mit wässriger H_2O_2 -Lösung versetzt.^[156] Innerhalb weniger Minuten konnte die Zersetzung des Chromophors anhand der Entfärbung von Tiefgrün zu Blassgelb beobachtet werden. Für Porphyrinkomplexe des Typs $[\text{PorTi}(\text{O}_2)]$ ist bekannt, dass unter Lichteinstrahlung die Zersetzung des makrozyklischen Systems eintritt.^[170] Nachdem die Reaktion unter Lichtausschluss wiederholt wurde, konnte $[\text{Pc}^\#\text{Ti}(\text{O}_2)]$ erfolgreich dargestellt werden (Schema 39). Der Peroxidokomplex konnte IR-spektroskopisch identifiziert werden, da die charakteristische $\nu_{\text{Ti}=\text{O}}$ -Bande bei 977 cm^{-1} im Produkt nicht mehr zu sehen ist. Stattdessen treten drei neue Banden bei 895, 642 und 609 cm^{-1} auf, welche den symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingungen der Titanperoxidogruppe zugeordnet werden können ($\nu_{\text{O}-\text{O}}$, $\nu_{\text{Ti}-\text{O sym}}$ und $\nu_{\text{Ti}-\text{O asym}}$).^[170]



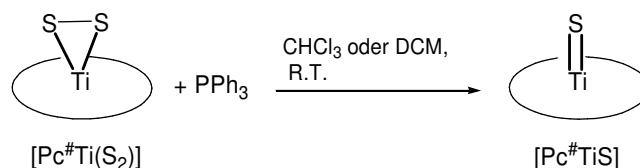
Schema 39: Darstellung des Peroxidokomplexes $[\text{Pc}^\#\text{Ti}(\text{O}_2)]$.

Zur Darstellung von löslichen Chalkogenidokomplexen des $\text{Pc}^\#$ -Liganden wurde zunächst die Protolyse von $[\text{Pc}^\#\text{Ti}(\text{NMes})]$ mit H_2S untersucht (Schema 40). Das erhaltene Produkt konnte massenspektrometrisch als $[\text{Pc}^\#\text{Ti}(\text{S}_2)]$ identifiziert werden. Die Oxidation von S^{2-} zu $(\text{S}_2)^{2-}$ deutet darauf hin, dass die verwendete H_2S -Lösung nicht komplett sauerstofffrei war. Durch die Umsetzung von $[\text{Pc}^\#\text{TiCl}_2]$ mit C_8K und S_8 in THF konnte $[\text{Pc}^\#\text{Ti}(\text{S}_2)]$ reproduzierbar und analytisch rein in einer Ausbeute von 40% erhalten werden.^[156] Da die Umsetzung als Eintopfreaktion durchgeführt wurde, konnte nicht endgültig geklärt werden, ob die Reaktion über die Reduktion von $[\text{Pc}^\#\text{TiCl}_2]$ zu $[\text{Pc}^\#\text{Ti}(\text{II})]$ und anschließende Oxidation mit S_8 oder über Reduktion von S_8 zu K_2S_2 und anschließende Salzeliminierung verläuft. Beide möglichen Reaktionspfade liefern dasselbe Produkt.



Schema 40: Darstellung von $[\text{Pc}^\#\text{Ti}(\text{S}_2)]$.

Die Reduktion von $[\text{Pc}^\#\text{Ti}(\text{S}_2)]$ mit PPh_3 zu $[\text{Pc}^\#\text{TiS}]$ funktioniert analog zur Darstellung von unsubstituiertem $[\text{PcTiS}]$ (Schema 41). Durch ^{31}P -NMR- und UV/Vis-Spektroskopie konnte der vollständige Umsatz binnen weniger Minuten beobachtet werden. Interessant ist hierbei die bathochrome Verschiebung der Q-Bande von 717 nm auf 726 nm im UV/Vis-Spektrum (Abbildung 36). Ein vergleichbares Verhalten war bereits bei der Reduktion von $[\text{PcTi}(\text{S}_2)]$ zu $[\text{PcTiS}]$ beobachtet worden. Dies bestätigt die Vermutung, dass dieser Effekt auf den weichen Charakter des axialen Sulfidoliganden zurückzuführen ist. Bei der zeitabhängigen UV/Vis-Messung traten isosbestische Punkte auf, was die bimolekulare Reaktion bestätigt und das Auftreten von Nebenreaktionen ausschließt.^[171]



Schema 41: Reduktion von $[\text{Pc}^\#\text{Ti}(\text{S}_2)]$ zu $[\text{Pc}^\#\text{TiS}]$.

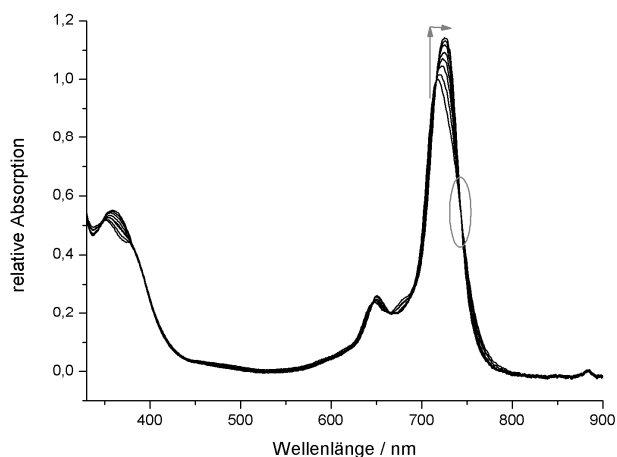


Abbildung 36: Zeitabhängige UV/Vis-Messung von $[\text{Pc}^{\#}\text{Ti}(\text{S}_2)]$ unter Zugabe von PPh_3 . Messdauer: 290 Sekunden. Die Pfeile verdeutlichen die Richtung des zeitlichen Verlaufs. Ein isosbestische Punkt ist durch den Kreis markiert.

Die Umsetzung von $[\text{Pc}^{\#}\text{TiCl}_2]$ zu Selenidokomplexen verlief ebenfalls erfolgreich. $[\text{Pc}^{\#}\text{TiCl}_2]$ konnte durch Umsetzung mit C_8K und Se_8 in $[\text{Pc}^{\#}\text{Ti}(\text{Se}_2)]$ überführt werden. Die Reduktion der Diselenidoverbindung mit PPh_3 zu $[\text{Pc}^{\#}\text{TiSe}]$ wurde ^{31}P -NMR- und UV/Vis-spektroskopisch verfolgt, wobei die bathochrome Verschiebung der Q-Bande von 716 auf 732 nm auftrat (Abbildung 37). Die Verschiebung um 16 nm ist ausgeprägter als bei der Reduktion von $[\text{Pc}^{\#}\text{Ti}(\text{S}_2)]$ ($\Delta\lambda_{\text{max}} = 9 \text{ nm}$), was auf den weichen Charakter des größeren Selens zurückzuführen ist. Die Reaktion war innerhalb von nur neun Sekunden abgeschlossen.

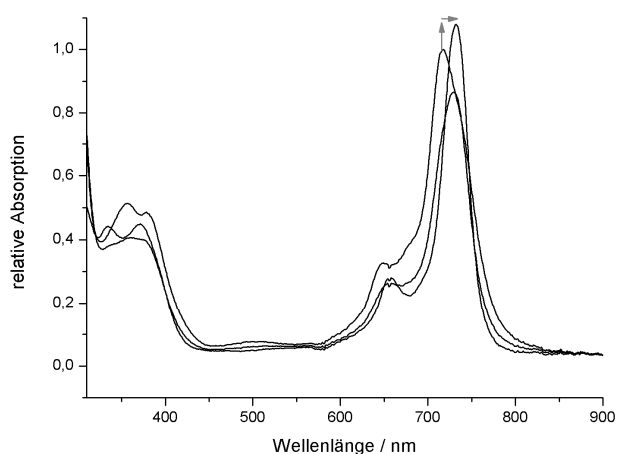


Abbildung 37: Zeitabhängige UV/Vis-Messung von $[\text{Pc}^{\#}\text{Ti}(\text{Se}_2)]$ unter Zugabe von PPh_3 . Messdauer: 9 Sekunden. Die Pfeile verdeutlichen die Richtung des zeitlichen Verlaufs.

Die Reihe der höheren Homologen von $[\text{Pc}^{\#}\text{TiO}]$ und $[\text{Pc}^{\#}\text{Ti}(\text{O}_2)]$ konnte für Schwefel und Selen komplettiert werden. Die neuen Verbindungen sind in Abbildung 38 zusammengefasst. Analoge Umsetzungen von $[\text{Ppz}^{\#}\text{TiO}]$ können zukünftig zeigen, ob sich

auf den beschriebenen Wegen auch Pyrazinoporphyrzinkomplexe mit Schwefel- und Selenliganden darstellen lassen.

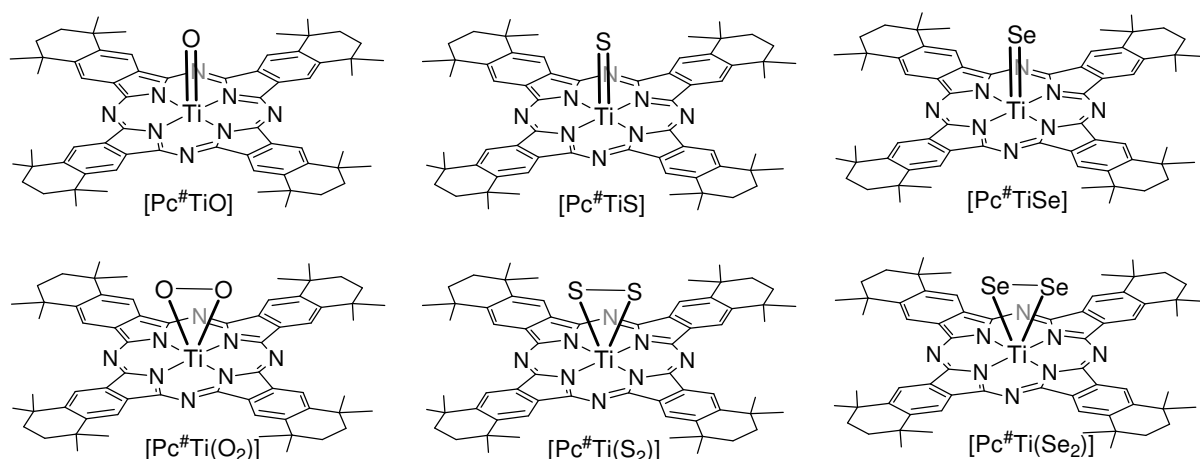


Abbildung 38: Strukturen der Titanchalcogenido- und Titandichalcogenidokomplexe des Liganden Pc#.

2.2.1.9 Titancatecholatkomplexe

Eine simple und effektive Methode zur axialen Funktionalisierung von Titanylphthalocyaninen ist die Umsetzung mit Catecholen zu Titancatecholatkomplexen.^[12, 66-70] Die Reaktion funktioniert mit unterschiedlich substituierten Catecholen in guten Ausbeuten. Aufgrund der potentiellen Anwendung von Titanphthalocyaninen in Farbstoffsolarzellen sollte diese Methode genutzt werden, um axiale Ankergruppen in die Komplexe einzuführen, welche eine Anbindung an TiO₂ und ZnO ermöglichen. Hierbei sollten Carboxyl-, Phosphonsäure- und Cyanoacrylatgruppen direkt, sowie über konjugierte Systeme, an den Catecholen angebunden sein. Die verwendeten Catechole **XXI-XXVII** sind in Abbildung 39 gezeigt. Die Verbindungen **XXI-XXIII** sind kommerziell erhältlich. Die Vinylverbindungen **XXIV**^[5] und **XXV**^[6] können durch KNOEVENAGEL-Kondensationen der entsprechenden Malonsäurederivate mit 3,4-Dihydroxybenzaldehyd dargestellt werden. Die freien Phosphonsäuren **XXVI**^[7] und **XXVII**^[8, 172, 173] können durch Entschützung der entsprechenden Phosphonate erhalten werden.

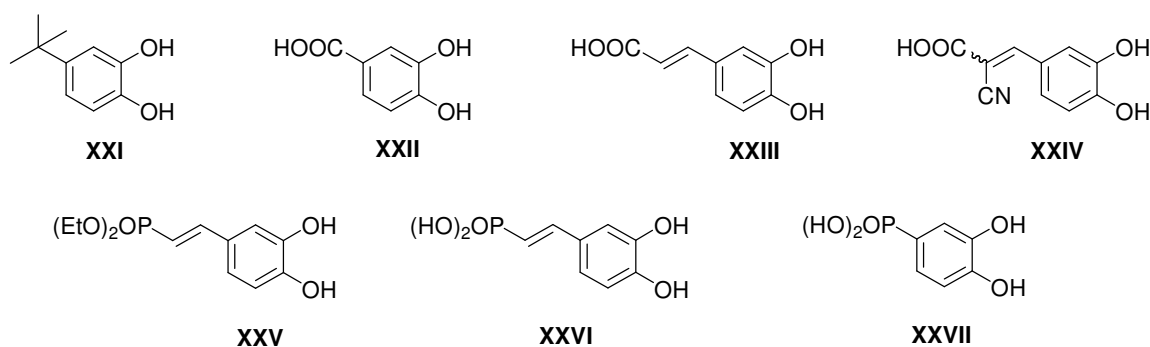
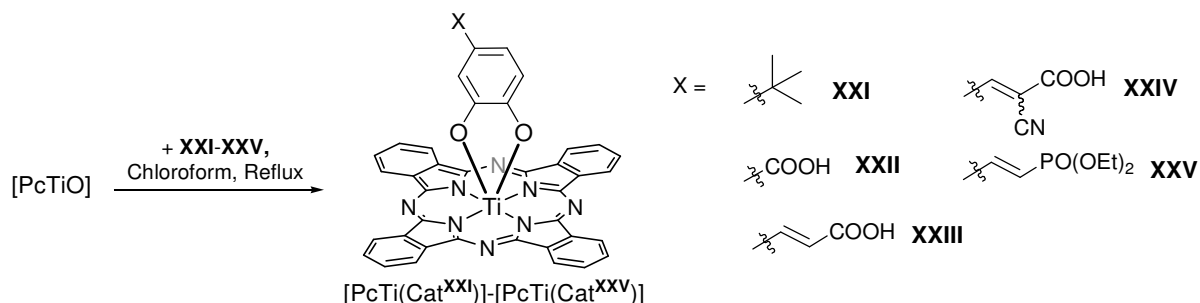


Abbildung 39: Zur Darstellung von Catecholatkomplexen verwendete Catechole.

Die Umsetzung der Catechole **XXI** und **XXII** mit [PcTiO] wurde von BARTHEL *et al.* beschrieben.^[12] Analog lieferte die Umsetzung mit den Catecholen **XXIII-XXV** in Chloroform die entsprechenden Catecholatokomplexe [PcTi(Cat^{XXI})]-[PcTi(Cat^{XXV})] in guten bis sehr guten Ausbeuten (Schema 42).



Schema 42: Darstellung der Catecholatokomplexe [PcTi(Cat^{XXI})]-[PcTi(Cat^{XXV})].

Die Verbindungen [PcTi(Cat^{XXI})]-[PcTi(Cat^{XXV})] wurden vollständig charakterisiert. Die Q-Banden der Komplexe liegen im Bereich von 690-695 nm. Die größte bathochrome Verschiebung ist für Diethylphosphonat [PcTi(Cat^{XXV})] zu beobachten. Diese Verbindung unterscheidet sich auch durch ihre für unsubstituierte Phthalocyanine erstaunlich gute Löslichkeit von den restlichen Catecholaten. In Abbildung 40 ist das ¹H-NMR-Spektrum von [PcTi(Cat^{XXV})] in CDCl₃ gezeigt. Die peripheren und nicht peripheren Phthalocyaninprotonen bei 8.22 und 9.15 ppm zeigen das typische Kopplungsmuster für ein AA'BB'-System. Durch die *HH*- und *PH*-Kopplungskonstanten konnten alle Signale des Axialliganden eindeutig zugeordnet werden.

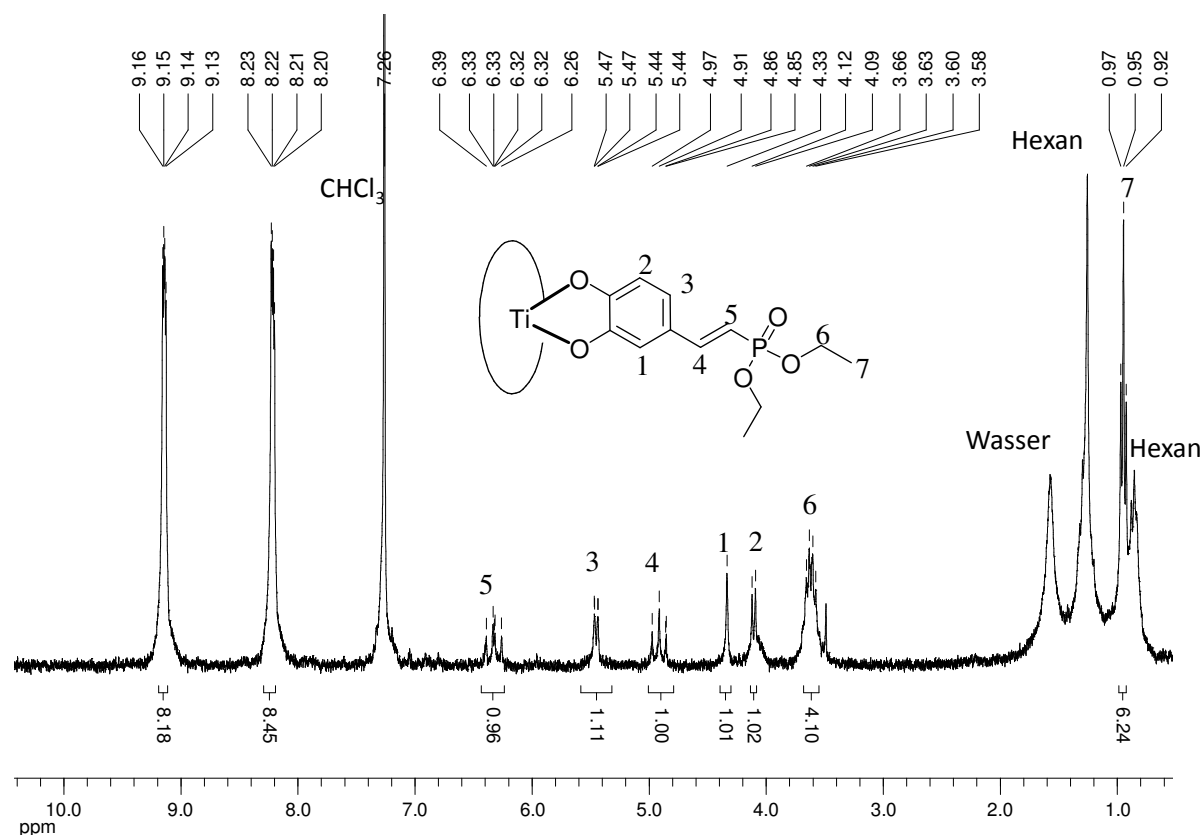
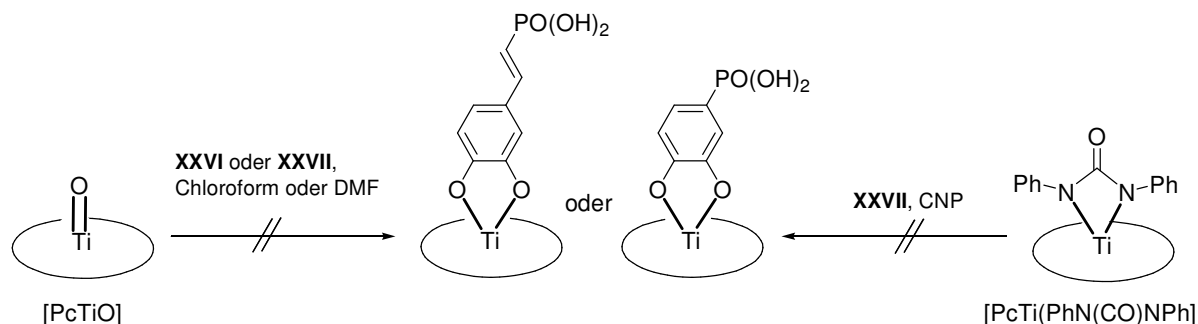


Abbildung 40: 1H -NMR-Spektrum von $[PcTi(Cat^{XXV})]$ in $CDCl_3$, 300 MHz.

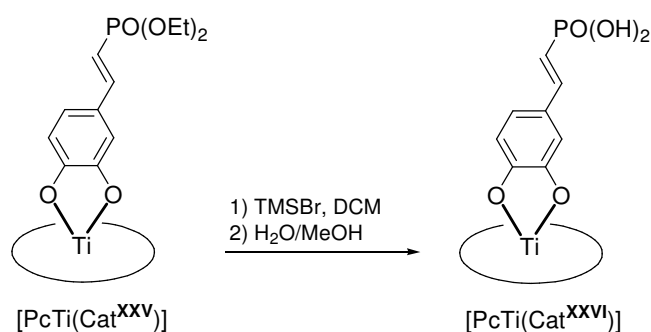
Im Gegensatz zur erfolgreichen Darstellung der Verbindungen $[PcTi(Cat^{XXI})]$ - $[PcTi(Cat^{XXV})]$ konnten durch Umsetzung der Phosphonsäurecatechole **XXVI** und **XXVII** keine Catecholatokomplexe erhalten werden.^[8] Nach der Umsetzung von $[PcTiO]$ mit den Catecholen in Chloroform konnte nur das Edukt reisoliert werden. Hierbei könnte die Unlöslichkeit der freien Phosphonsäuren in unpolaren organischen Lösungsmitteln die Reaktion mit $[PcTiO]$ verhindern. Allerdings erbrachte auch der Wechsel des Lösungsmittels zu DMF keine Verbesserung (Schema 43). Es ist denkbar, dass die phosphonsäurefunktionalisierten Titancatecholate aufgrund der Acidität der Phosphonsäuren nicht stabil sind ($pK_s \sim 2.5$). Carbonsäuregruppen haben hingegen einen deutlich höheren pK_s -Wert (~ 4.5), weshalb die Komplexe $[PcTi(Cat^{XXI})]$ - $[PcTi(Cat^{XXV})]$ im Gegensatz zu $[PcTi(Cat^{XXVI})]$ - $[PcTi(Cat^{XXVII})]$ stabil sind.



Schema 43: Versuche zur Darstellung von phosphonsäurefunktionalisierten Titancatecholatokomplexen.

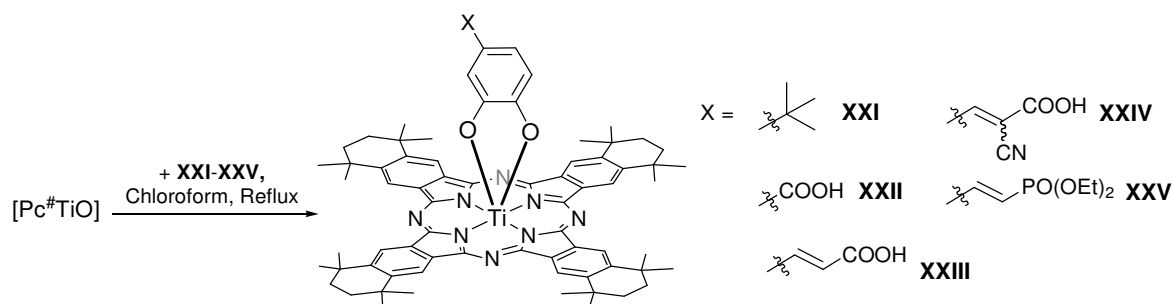
Als mögliche weitere Darstellungsmethode eines phosphonsäurefunktionalisierten Titancatecholatokomplexes wurde die Umsetzung des protolyselabilen Ureatokomplexes $[\text{PcTi}(\text{PhN}(\text{CO})\text{NPh})]$ mit Phosphonsäure **XXVII** untersucht (Schema 43).^[8] Allerdings wurde hierbei das Hydrolyseprodukt $[\text{PcTiO}]$ erhalten. Da Phosphonsäuren zur Kondensation neigen, kann das auf diese Weise freigesetzte Wasser den Ureatokomplex hydrolysieren. Diese Reaktion kann nicht verhindert werden, weshalb die Protolyse des Ureatokomplexes in diesem Fall keine geeignete Methode darstellt.

Im Gegensatz zur freien Säure konnte Phosphonsäureester $[\text{PcTi}(\text{Cat}^{\text{XXV}})]$ als stabile Verbindung erhalten werden. Es lag daher nahe, $[\text{PcTi}(\text{Cat}^{\text{XXV}})]$ durch Umsetzung mit TMSBr und anschließende Protolyse in die entsprechende Phosphonsäure $[\text{PcTi}(\text{Cat}^{\text{XXVI}})]$ zu überführen (Schema 44). Bei Zugabe des Wassers fiel ein grüner Feststoff aus der DCM-Lösung aus, was für die Bildung einer polaren Verbindung spricht. Nach der Aufarbeitung konnten massenspektrometrisch allerdings nur die Fragmente $[[\text{PcTi}(\text{Cat}^{\text{XXVI}})]-\text{O}_3\text{H}]^+$ sowie $[[\text{PcTi}(\text{Cat}^{\text{XXVI}})]-\text{PO}_3\text{H}]^+$ eindeutig nachgewiesen werden. Da allerdings ein P-C- oder P-O-Bindungsbruch unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht zu erwarten ist, ist anzunehmen, dass die Fragmentierung erst unter den harschen APCI-Ionisierungsbedingungen stattfindet.



Schema 44: Darstellung von $[\text{PcTi}(\text{Cat}^{\text{XXVI}})]$ durch Entschützung von $[\text{PcTi}(\text{Cat}^{\text{XXV}})]$.

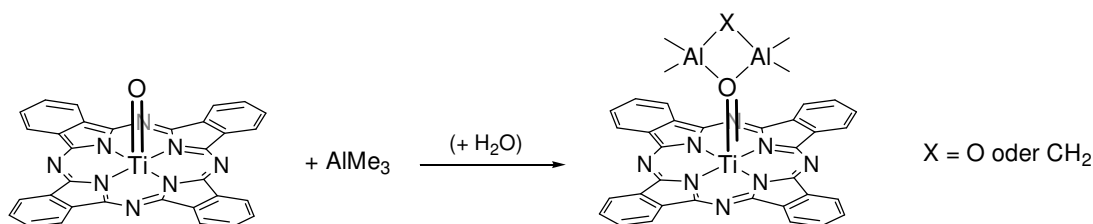
Analog zur Umsetzung von $[\text{PcTiO}]$ konnten auch die löslichen Komplexe $[\text{Pc}^{\#}\text{Ti}(\text{Cat}^{\text{XXI}})]$ - $[\text{Pc}^{\#}\text{Ti}(\text{Cat}^{\text{XXV}})]$ durch Umsetzung von $[\text{Pc}^{\#}\text{TiO}]$ mit den Catecholen **XXI-XXV** in guten Ausbeuten erhalten werden (Schema 45). Die freien Phosphonsäuren **XXVI** und **XXVII** reagierten auch in diesem Fall nicht mit der Titanylverbindung. Der Versuch, Phosphonsäureester $[\text{Pc}^{\#}\text{Ti}(\text{Cat}^{\text{XXVI}})]$ durch Umsetzung mit TMSBr und anschließende Protolyse in die entsprechende Phosphonsäure zu überführen, war nicht erfolgreich. Nach der Aufarbeitung wurde Verbindung $[\text{Pc}^{\#}\text{Ti}(\text{Cat}^{\text{XXV}})]$ zurückgewonnen. Eine längere Reaktionszeit sowie höhere Temperatur könnten allerdings die gewünschte Entschützung begünstigen.



Schema 45: Darstellung der $Pc^{\#}Ti$ -Catecholatokomplexe $[Pc^{\#}Ti(Cat^{XXI})]$ - $[Pc^{\#}Ti(Cat^{XXV})]$.

2.2.1.10 Lewis-Säureaddukte von $[Pc^{\#}TiO]$

In der Dissertation von KÄSMARKER^[16] wurde beschrieben, dass nach der Umsetzung von $[PcTiO]$ mit $AlMe_3$ ein kristallines Produkt erhalten worden war, in dem das Titanylsauerstoffatom Teil einer Vierringstruktur war (Schema 46). In der Arbeit wird beschrieben, dass es sich bei dem apikalen Atom X um Sauerstoff handeln soll. Die Bildung von $Me_2AlOAlMe_2$ unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen kann durch die Reaktion von $[PcTiO]$ und zwei Äquivalenten $AlMe_3$ zu $[PcTiMe_2]$ und $Me_2AlOAlMe_2$ erklärt werden. Ebenso könnte die teilweise Hydrolyse von $AlMe_3$ zur Bildung von $Me_2AlOAlMe_2$ geführt haben.



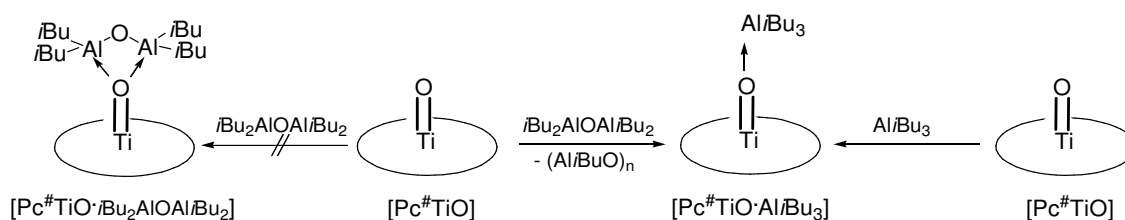
Schema 46: Struktur des Produkts der Umsetzung von $[PcTiO]$ mit $AlMe_3$.^[16]

Die beschriebene Al_2O_2 -Struktur erscheint ungewöhnlich, da das apikale, elektronegative Sauerstoffatom nur an zwei Aluminiumatome gebunden ist. In allen bekannten Strukturen, in denen ein Al_2O_2 -Vierring vorhanden ist, sind beide Sauerstoffatome durch die zusätzliche Koordination an elektropositivere Fragmente abgesättigt.^[174] Eine erneute Auswertung der Kristalldaten bestätigte, dass aufgrund der geringen Qualität des Kristalls keine eindeutige Identifizierung von X möglich ist.

Da O und CH_2 ähnliche Elektronendichten aufweisen, ist es denkbar, dass X in der erhaltenen Struktur tatsächlich eine Methylengruppe darstellt. $Me_2Al(CH_2)AlMe_2$ könnte aus $AlMe_3$ unter Abspaltung von Methan entstanden sein. Vergleichbare $Al_2O(CH_2)$ -Vierringstrukturen wurden für andere Systeme bereits beobachtet.^[174]

Um klären zu können, welche Struktur tatsächlich erhalten worden war, wurden Experimente mit $[Pc^{\#}TiO]$ und verschiedenen Aluminiumverbindungen durchgeführt. Um zu überprüfen, ob ein Al_2O_2 -Vierring ohne weitere koordinative Absättigung stabil sein kann, wurde $[Pc^{\#}TiO]$ mit iBu_2AlOAl/iBu_2 in Toluol umgesetzt (Schema 47). 1H -NMR- sowie UV/Vis-

spektroskopisch konnte die Bildung eines LEWIS-Säureaddukts beobachtet werden. Die Q-Bande wurde von 713 nm auf 733 nm bathochrom verschoben und zeigte eine geringere Intensität. Dieses Verhalten wurde auch für LEWIS-Säureaddukte anderer Phthalocyaninkomplexe beschrieben.^[103] Die Integralverhältnisse im ^1H -NMR-Spektrum entsprachen allerdings nicht der erwarteten 1:1-Zusammensetzung von $[\text{Pc}^\#\text{TiO}]$ und $i\text{Bu}_2\text{AlOAl}i\text{Bu}_2$. Die Integrale der *Isobutyl*gruppen legten stattdessen die Bildung von $[\text{Pc}^\#\text{TiO}\cdot\text{Al}i\text{Bu}_3]$ nahe. Um zu überprüfen, ob unter den gewählten Bedingungen die Zersetzung von $i\text{Bu}_2\text{AlOAl}i\text{Bu}_2$ zu $\text{Al}i\text{Bu}_3$ eintritt, wurde $[\text{Pc}^\#\text{TiO}]$ direkt mit $\text{Al}i\text{Bu}_3$ umgesetzt (Schema 47).



Schema 47: Bildung des LEWIS-Säureaddukts $[\text{Pc}^\#\text{TiO}\cdot\text{Al}i\text{Bu}_3]$.

Die NMR- und UV/Vis-Spektren der Umsetzung von $[\text{Pc}^\#\text{TiO}]$ mit $\text{Al}i\text{Bu}_3$ stimmten mit denen der Umsetzung von $[\text{Pc}^\#\text{TiO}]$ und $i\text{Bu}_2\text{AlOAl}i\text{Bu}_2$ überein, was bestätigt, dass in beiden Fällen das gleiche Produkt erhalten wurde. In Abbildung 41 ist die zeitabhängige UV/Vis-Messung der Komplexbildung gezeigt. Nach Zugabe von $\text{Al}i\text{Bu}_3$ kann die Bildung des Addukts $[\text{Pc}^\#\text{TiO}\cdot\text{Al}i\text{Bu}_3]$ innerhalb von 28 Sekunden beobachtet werden. Abbildung 41 b) zeigt die Rückbildung von $[\text{Pc}^\#\text{TiO}]$ nach Zugabe von MeOH zum LEWIS-Säureaddukt. Dies bestätigt, dass keine Zersetzung des makrozyklischen Systems durch die LEWIS-Säure auftritt.

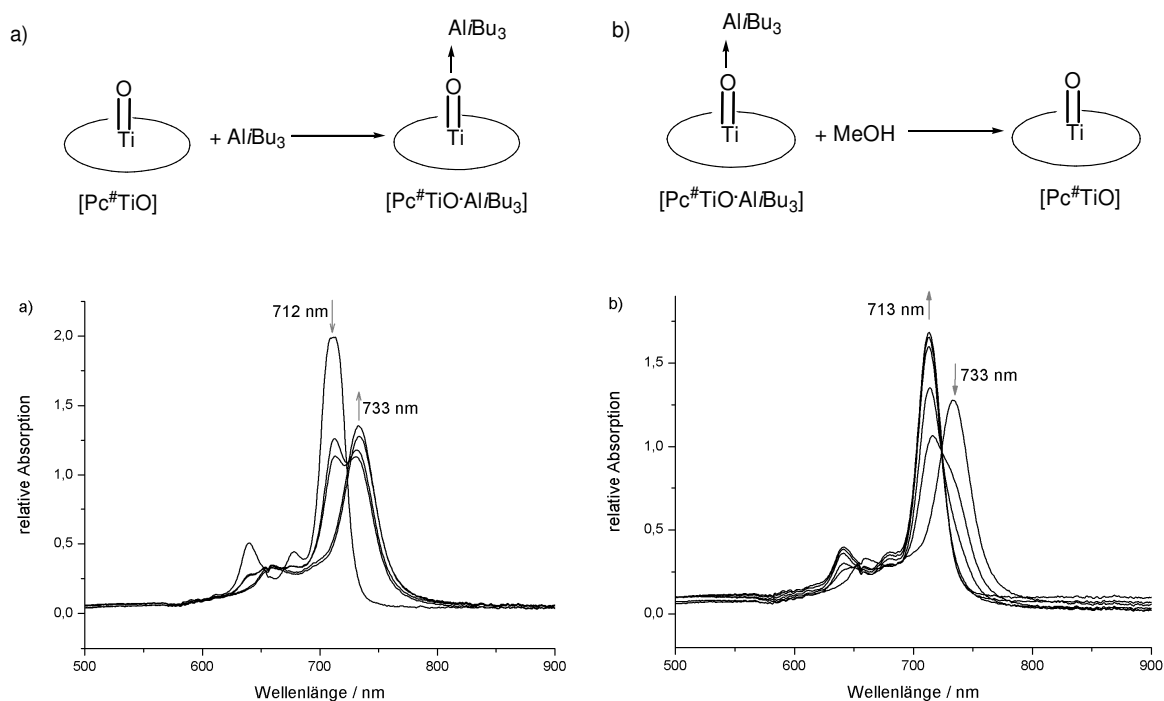


Abbildung 41: Zeitabhängige UV/Vis-Messung der Umsetzung von $[\text{Pc}^\#\text{TiO}]$ mit $\text{Al}i\text{Bu}_3$. a) Adduktbildung. Messdauer: 28 Sekunden. b) Nach Zugabe von MeOH. Messdauer: 7 Sekunden.

Die Ergebnisse zeigen, dass $[\text{Pc}^{\#}\text{TiO}]$ kein stabiles Addukt mit $i\text{Bu}_2\text{AlOAl}i\text{Bu}_2$ bildet, in dem ein Al_2O_2 -Vierring vorhanden ist. Es tritt die Zersetzung des Alumoxans unter Bildung des Trialkylaluminiumaddukts $[\text{Pc}^{\#}\text{TiO}\cdot\text{Al}i\text{Bu}_3]$ auf. Aus diesem Grund ist nicht anzunehmen, dass es sich bei dem gesuchten Fragment X in der von KÄSMARKER beschriebenen Kristallstruktur um ein Sauerstoffatom handelt. Eine Methylenbrücke zwischen den Aluminiumatomen scheint daher wahrscheinlicher.

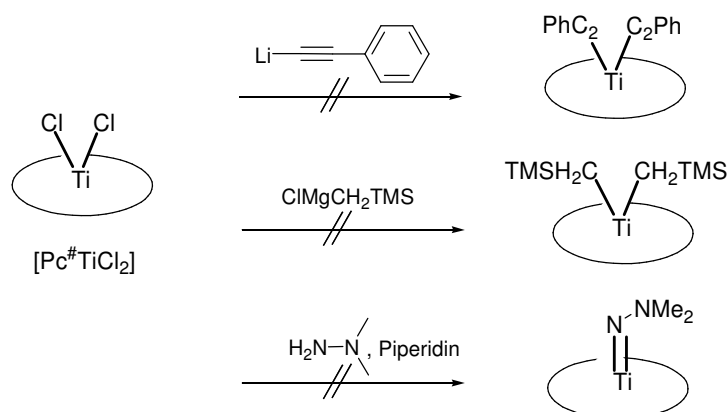
Um diese Vermutung weiter zu bekräftigen, sollte versucht werden, ein stabiles LEWIS-Säureaddukt mit einem $\text{Al}_2\text{O}(\text{CH}_2)$ -Vierring aufzubauen. Hierbei ist zu beachten, dass methylenverbrückte Bisaluminiumtetraalkyle des Typs $\text{R}_2\text{Al}(\text{CH}_2)\text{AlR}_2$ üblicherweise nicht monomer vorliegen. Aufgrund des Elektronenmangels der Aluminiumatome werden Di- und Trimere über 3-Zentren-2-Elektronenbindungen aufgebaut. Nur für sterisch sehr anspruchsvolle Reste wie $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ werden monomere Bisaluminiumtetraalkyle erhalten.^[175] Aufgrund der teuren und aufwändigen Synthese wurde entschieden, zunächst nicht $((\text{SiMe}_3)_2\text{CH})_2\text{Al}(\text{CH}_2)\text{Al}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)$ als LEWIS-Säure einzusetzen. Stattdessen wurde $\text{Cl}_2\text{Al}(\text{CH}_2)\text{AlCl}_2$ verwendet, welches durch Umsetzung von Aluminium mit Dibrommethan in DCM erhalten werden kann. $\text{Cl}_2\text{Al}(\text{CH}_2)\text{AlCl}_2$ neigt im Festkörper zwar zur Oligomerisierung, bildet allerdings stabile Lösungen in DCM.^[176]

Bei der Umsetzung von $[\text{Pc}^{\#}\text{TiO}]$ mit $\text{Cl}_2\text{Al}(\text{CH}_2)\text{AlCl}_2$ konnte die Adduktbildung anhand der bathochromen Verschiebung der Q-Bande um 41 nm auf 754 nm beobachtet werden. Diese Verschiebung ist deutlich stärker ausgeprägt als im Fall von $[\text{Pc}^{\#}\text{TiO}\cdot\text{Al}i\text{Bu}_3]$ ($\Delta\lambda_{\text{max}} = 20$ nm). Auch im ^1H -NMR-Spektrum ist die Verschiebung aller $\text{Pc}^{\#}$ -Protonensignale zu beobachten. Aufgrund der geringen Signalintensität der CH_2 -Gruppe im Vergleich zu den 72 $\text{Pc}^{\#}$ -Protonen konnte die Resonanz der Methylengruppe nicht eindeutig zugeordnet werden. Die vollständige Charakterisierung von $[\text{Pc}^{\#}\text{TiO}\cdot(\text{Cl}_2\text{Al}(\text{CH}_2)\text{AlCl}_2)]$ war daher nicht möglich, weshalb die Stabilität des $\text{Al}_2\text{O}(\text{CH}_2)$ -Vierrings in Phthalocyaninkomplexen nicht endgültig nachgewiesen werden konnte. Die Verwendung eines Bisaluminiumtetraalkyls als LEWIS-Säure würde die Zuordnung der Signale des Axialliganden deutlich erleichtern. Dies konnte aus Zeitgründen im Laufe dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden.

2.2.1.11 Weitere Versuche zur Darstellung axial funktionalisierter $\text{Pc}^{\#}\text{Ti}$ -Komplexe

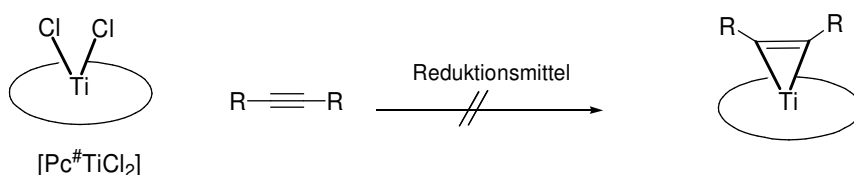
$[\text{Pc}^{\#}\text{TiCl}_2]$ konnte erfolgreich zu Imido-, Alkoxido-, Chalcogenido sowie Bischalcogenidoverbindungen umgesetzt werden (Abschnitte 2.2.1.4 bis 2.2.1.8). Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde auch die Umsetzung von $[\text{Pc}^{\#}\text{TiCl}_2]$ mit weiteren Alkali- und Erdalkalimetallbasen untersucht. Die Versuche sind in Schema 48 zusammengefasst. Die Umsetzungen von $[\text{Pc}^{\#}\text{TiCl}_2]$ mit Lithiumphenylacetylid, $\text{ClMgCH}_2\text{TMS}$ sowie mit *N,N*-Dimethylhydrazin und Piperidin lieferten keine eindeutig identifizierbaren Produkte. Es ist bekannt, dass starke Basen wie Lithiumalkyle und sekundäre Amide die periphere Position von Phthalocyaninen in einer *ortho*-dirigierten Deprotonierung angreifen.^[72] Daher

könnten auch in den getesteten Reaktionen mit starken Basen Nebenreaktionen aufgetreten sein.



Schema 48: Umsetzungen von $[\text{Pc}^\#\text{TiCl}_2]$ mit Alkali- und Erdalkalimetallbasen.

$[\text{Pc}^\#\text{TiCl}_2]$ konnte in Eintopfreaktionen mit C_8K und S_8 oder Se_8 in die entsprechenden Dichalcogenidoverbindungen überführt werden. Für $[\text{PorTiCl}_2]$ ist bekannt, dass durch Reduktion in Gegenwart von Alkinen stabilisierte Ti(II) -Verbindungen erhalten werden können.^[73-76] $[\text{Pc}^\#\text{TiCl}_2]$ wurde daher in Gegenwart von Tolan und Methylpropiolat mit verschiedenen Reduktionsmitteln umgesetzt (Schema 49, Tabelle 8). In allen Fällen war nach einiger Zeit ein Farbwechsel von grün nach rotviolett zu beobachten. Allerdings konnten NMR-spektroskopisch keine Alkinaddukte von $[\text{Pc}^\#\text{Ti(II)}]$ nachgewiesen werden. Das einzige Produkt, welches nach der Aufarbeitung NMR-spektroskopisch oder massenspektrometrisch identifiziert werden konnte, war $[\text{Pc}^\#\text{TiO}]$. Bei Kontakt mit Luftsauerstoff verfärbten sich die Lösungen sofort wieder grün. Die Ergebnisse legen nahe, dass bei Umsetzung von $[\text{Pc}^\#\text{TiCl}_2]$ mit Reduktionsmitteln tatsächlich eine Reduktion der Verbindung eintritt. Es konnte hierbei nicht geklärt werden, ob die Reduktion metall- oder ligandzentriert abläuft, wobei der charakteristische Farbumschlag nach rotviolett eine Beteiligung des Liganden nahelegt. Die Darstellung subvalenter Titanporphyrine ließ sich jedoch nicht auf Titanphthalocyanine übertragen.

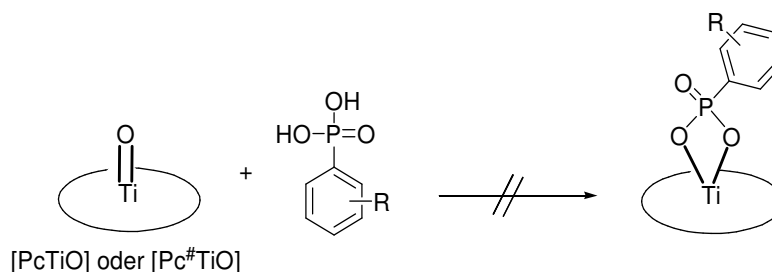


Schema 49: Angestrebte Bildung von stabilisierten Ti(II) -Verbindungen.

Tabelle 8: Umsetzung von $[\text{Pc}^\#\text{TiCl}_2]$ mit Reduktionsmitteln in Gegenwart von Alkinen.

Alkin	Reduktionsmittel	Lösungsmittel
$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$	Zn	THF
	LiEt_3H	THF/Toluol
	LiAlH_4	THF
	C_8K	THF
	C_8K	C_6D_6
$\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOMe}$	C_8K	THF

Da [PcTiO] und [Pc[#]TiO] durch Umsetzung mit Catecholen in stabile Catecholatokomplexe überführt werden konnten, sollte getestet werden, ob auch Phosphonate als Chelatliganden eingesetzt werden können. Hierfür wurden [PcTiO] und [Pc[#]TiO] mit Phenylphosphonsäure oder Phenyl-1,4-diphosphonsäure umgesetzt (Schema 50). Auch [PcTi(PhN(CO)NPh)] und [Pc[#]TiCl₂] wurden als labile Vorläufer eingesetzt. Die getesteten Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Durch Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie konnten in keinem Experiment Phosphonatokomplexe nachgewiesen werden. Catecholatokomplexe sind aufgrund des fünfgliedrigen Chelatrings sehr stabil. Es ist anzunehmen, dass die angenommene O,O-Koordination der Phosphonatliganden aufgrund der ungünstigeren Vierringstruktur nicht stabil ist. Ebenso könnte die Acidität der freien Phosphonsäuren die Ausbildung einer stabilen Ti-Phosphonatbindung verhindern. Dies geht einher mit einer geringen Basizität sowie einem geringem Donorcharakter von Phosphonatliganden.



Schema 50: Angestrebte Darstellung von Titanphosphonatokomplexen.

Tabelle 9: Getestete Reaktionsbedingungen zur Darstellung von Titanphosphonatokomplexen.

Phthalocyanin	Phosphonsäure	Lösungsmittel	Temperatur
[PcTi(PhN(CO)NPh)]		CNP	160 °C
[PcTiO]		CNP	100 °C
[Pc [#] TiO]		DCM	R.T.
[Pc [#] TiO]		THF	R.T.
[Pc [#] TiCl ₂]		Toluol	R.T.

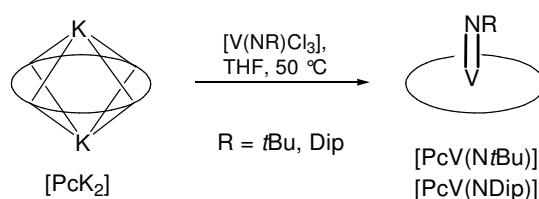
In diesem Kapitel wurden erfolgreiche Synthesen für Titanporphyrazine mit axialen Funktionalitäten beschrieben. So konnten Dichlorido-, Imido-, Alkoxido-, Chalcogenido-, Dichalcogenido- und Catecholatokomplexe mit den Liganden Pc, Pc[#] oder Ppz[#] dargestellt werden. Untersuchungen zur Eignung der dargestellten Komplexe für optoelektronischen Anwendungen werden in Kapitel 2.5 eingehend diskutiert.

2.2.2 Komplexe des Vanadiums

Vanadiumphthalocyanine sind bislang nur in den Oxidationsstufen +III und +IV bekannt. Die Axialliganden sind entweder Halogenido- oder Oxidoliganden, wobei Vanadylverbindungen des Typs [PcVO] am häufigsten verwendet werden.^[78, 79] Sowohl für unsubstituiertes Pc- als

auch für den substituierten Pc[#]-Liganden sind die entsprechenden Vanadylkomplexe [PcVO]^[79] und [Pc[#]VO]^[1] bekannt. In dieser Arbeit sollten Methoden entwickelt werden, durch die auch andere Axialliganden in Vanadiumphthalocyanine eingeführt werden können.

Titanimidophthalocyanine des unsubstituierten Pc-Liganden konnten durch Umsetzung von [PcK₂] mit [Ti(NR)Cl₂Py_n] in einer Salzeliminierung erhalten werden.^[10, 65] Daher wurden zur Darstellung von Vanadiumimidokomplexen [V(N^tBu)Cl₃] und [V(NDip)Cl₃] mit [PcK₂] umgesetzt (Schema 51). Die Produkte [PcV(N^tBu)] und [PcV(NDip)] konnten durch hochaufgelöste Massenspektrometrie eindeutig identifiziert werden. Die vollständige Charakterisierung erfolgte mittels UV/Vis-, IR- und EPR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse.



Schema 51: Darstellung von [PcV(N^tBu)] und [PcV(NDip)].

Bei dieser Reaktion ist auffällig, dass mit der Komplexierung eine Reduktion von V(V) auf V(IV) einher geht. Dies wurde durch den Paramagnetismus der erhaltenen Produkte bestätigt. In Abbildung 42 ist das EPR-Spektrum von [PcV(NDip)] gezeigt. Aufgrund des Kernspins des ⁵¹V-Isotops von $I = 7/2$ ist die Aufspaltung des Signals zu acht Linien zu beobachten. Der ermittelte g_{iso} -Wert von 1.9906 stimmt gut mit denen anderer V(IV)-Phthalocyanine überein.^[177, 178] Die Qualität des Spektrums lässt keine weitere Analyse der anisotropen g -Werte sowie der Kopplungskonstanten zu. Dies ist auf die geringe Löslichkeit des Komplexes zurückzuführen.

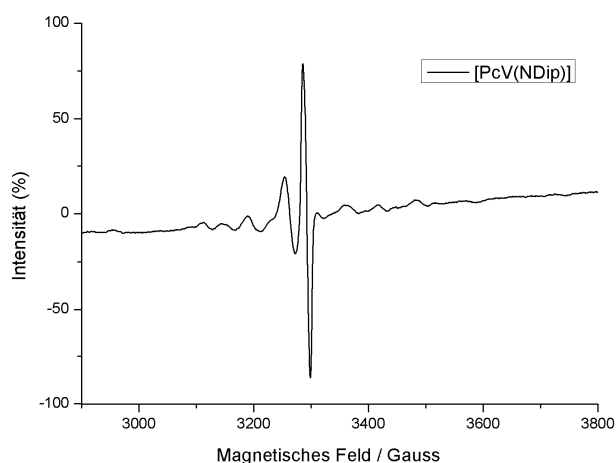


Abbildung 42: EPR-Spektrum von [PcV(NDip)] (CNP/Toluol 1:3, 40 K).

Ebenso wie die EPR-Messungen bestätigen auch die UV/Vis-Messungen das Vorliegen von Vanadium in der Oxidationsstufe +IV. Die Maxima der Q-Banden liegen bei 698 und 699 nm für [PcV(NtBu)] und [PcV(NDip)] und stimmen mit dem für [PcVO] gefundenen Wert überein (Abbildung 43). Dies bestätigt außerdem, dass die Lage der Absorptionsmaxima durch den Austausch des axialen Oxidoliganden gegen Imidoliganden nicht beeinflusst wird.

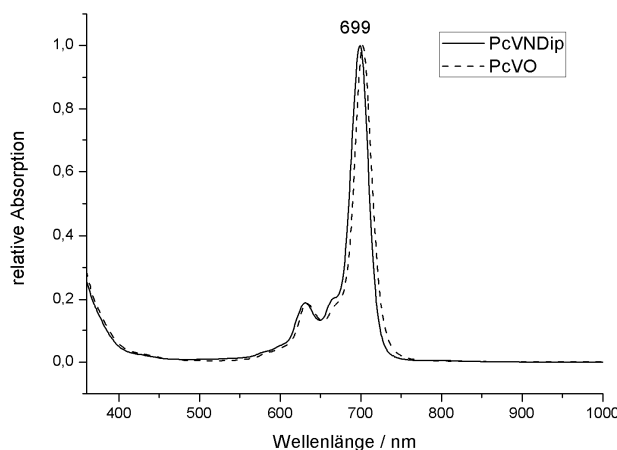
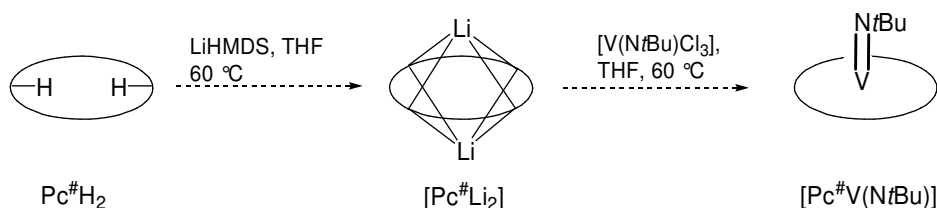


Abbildung 43: UV/Vis-Spektren von [PcV(NDip)] und [PcVO] in CNP.

Um zu verstehen, warum es bei der Komplexbildung von [V(NtBu)Cl₃] und [V(NDip)Cl₃] durch den Phthalocyaninliganden zur Reduktion des Metalls kommt, ist es wichtig zu berücksichtigen, dass weder für Phthalocyanine noch für Porphyrine Komplexe von Vanadium in der Oxidationsstufe +V bekannt sind. Auch bei der Umsetzung von [V(NR)Cl₃] mit [PorLi₂] wurde das Metall reduziert.^[86] Die redoxaktiven Liganden sind demnach nicht in der Lage, Vanadium in der höchsten Oxidationsstufe zu stabilisieren. Bei der Reaktion von [PcK₂] mit [V(NtBu)Cl₃] und [V(NDip)Cl₃] wird daher formal je ein Chlorradikal gebildet. Es konnte nicht geklärt werden, auf welche Weise die Radikale weiterreagieren. Allerdings kann die Chlorierung des Phthalocyaninsystems ausgeschlossen werden, da chlorierte Produkte massenspektrometrisch nicht nachgewiesen werden konnten.

Zur Darstellung von löslichen Vanadiumimidokomplexen wurde [Pc[#]Li₂] mit [V(NtBu)Cl₃] umgesetzt (Schema 52). Wie schon in Abschnitt 2.2.1.4 beschrieben, wird diese Reaktion dadurch erschwert, dass [Pc[#]Li₂] aufgrund der unvollständigen Deprotonierung von Pc[#]H₂ immer mit [Pc[#]LiH] sowie dem freien Liganden verunreinigt ist. [Pc[#]V(NtBu)] konnte daher zwar massenspektrometrisch eindeutig nachgewiesen werden, allerdings war im UV/Vis-Spektrum nur die für Pc[#]H₂ charakteristische gespaltene Q-Bande zu sehen. Der Vanadiumkomplex konnte nicht durch Extraktion in THF oder DCM vom freien Liganden getrennt werden.



Schema 52: Darstellung von $[\text{Pc}^{\#}\text{V}(\text{NtBu})]$.

Zur Darstellung von Vanadiumimidoporphyrinen ist die Umsetzung von $[\text{PorVCl}_2]$ mit Lithiumamiden erfolgreich. Diese Strategie ermöglichte auch die selektive Darstellung der Titanimidokomplexe $[\text{Pc}^{\#}\text{Ti}(\text{NR})]$ (Abschnitt 2.2.1.4). Da allerdings Vanadiumdichloridophthalocyanine bislang nicht bekannt sind, ist die analoge Darstellung von $[\text{Pc}^{\#}\text{V}(\text{NR})]$ auf diesem Weg nicht möglich.

Die Darstellung von axial funktionalisierten Vanadiumpyrazinoporphyrinen des Typs $[\text{PpzVE}]$ erscheint aus mehreren Gründen vielversprechend: Aufgrund der paramagnetischen Natur von V(IV)-Komplexen ist das *inter system crossing* gegenüber diamagnetischen Verbindungen begünstigt. Dies erleichtert die Population des T_1 -Niveaus, weshalb $[\text{PcVO}]$ interessante Eigenschaften als optischer Limiter (OL) besitzt. Vanadyl- sowie Titanpyrazinoporphyrine zeigen verglichen mit Vanadyl- und Titanphthalocyaninen bessere OL-Eigenschaften.^[42] Die axiale Funktionalisierung von Titanphthalocyaninen wirkt sich ebenfalls positiv auf die OL-Eigenschaften aus.^[66] In axial funktionalisierten Vanadiumpyrazinoporphyrinen könnten all diese positiven Effekte vereint werden. Zukünftige Experimente werden zeigen, ob sich die beschriebenen Synthesestrategien auch für Komplexe der Typen $[\text{PpzVE}]$ oder $[\text{Ppz}^{\#}\text{VE}]$ (E = dianionischer Axialligand) anwenden lassen.

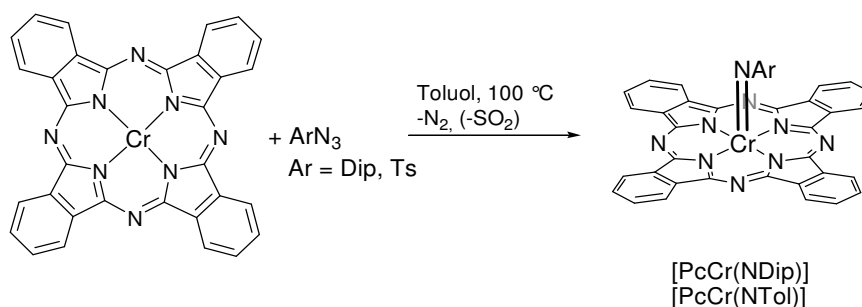
2.2.3 Komplexe des Chroms

2.2.3.1 Chromimidophthalocyanine

Nach der erfolgreichen Darstellung von Titan- und Vanadiumimidokomplexen der Oxidationsstufe +IV sollte auch ein synthetischer Zugang zu den analogen Chromkomplexen erarbeitet werden. Porphyrinkomplexe des Typs $[\text{PorCr}(\text{NR})]$ können durch Oxidation von Chrom(II)-Verbindungen durch Arylazide erhalten werden.^[99] Diese Strategie wurde nun an $[\text{PcCr}]$ getestet.

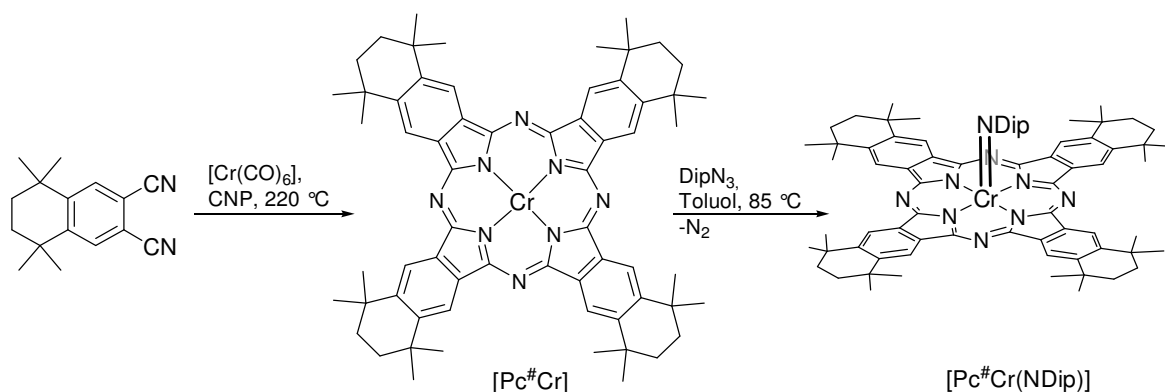
$[\text{PcCr}]$ wurde mit DipN_3 und TsN_3 in Toluol bei 100 °C umgesetzt (Schema 53). Es konnte eine Gasentwicklung beobachtet werden, und das mikrokristalline $[\text{PcCr}]$ wurde zu einer tiefgrünen Lösung umgesetzt. Die Produkte des Typs $[\text{PcCr}(\text{NR})]$ (R = Dip, Tol) wurden vollständig charakterisiert. Durch hochaufgelöste Massenspektrometrie konnte nachgewiesen werden, dass bei der Reaktion von Tosylazid mit $[\text{PcCr}]$ nicht nur N_2 , sondern überraschenderweise auch SO_2 abgespalten wurde. Das erhaltene Produkt war daher $[\text{PcCr}(\text{NTol})]$ und nicht $[\text{PcCr}(\text{NTs})]$. Dieses Ergebnis ließ sich auch IR-spektroskopisch

bestätigen, da im Spektrum keine charakteristische SO_2 -Bande auftritt. Die Q-Banden in den Absorptionsspektren der Chromimidokomplexe liegen im Bereich von 680 nm und sind somit vergleichbar mit anderen Chromphthalocyaninen.^[92, 179]



Schema 53: Darstellung von Chromimidophthalocyaninen durch Oxidation.

Die erfolgreiche Darstellungsmethode von Chromimidophthalocyaninen durch Oxidation sollte auch zur Synthese von substituierten Phthalocyaninen angewendet werden. Hierzu musste zunächst eine Synthese für $[\text{Pc}^\#\text{Cr}]$ entwickelt werden. Analog zur Darstellung von $[\text{PcCr}]$ ^[89] konnte $[\text{Pc}^\#\text{Cr}]$ durch Umsetzung von $\text{PN}^\#$ mit $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ bei 220 °C erhalten werden (Schema 54).



Schema 54: Darstellung von $[\text{Pc}^\#\text{Cr}]$ und Oxidation zu $[\text{Pc}^\#\text{Cr(NDip)}]$.

Durch Oxidation von $[\text{Pc}^\#\text{Cr}]$ mit DipN_3 in Toluol konnte unter Abspaltung von Stickstoff der Imidokomplex $[\text{Pc}^\#\text{Cr(NDip)}]$ erhalten werden (Schema 54). Hierbei war die hypsochrome Verschiebung der Q-Bande von 710 auf 700 nm zu beobachten (Abbildung 44).

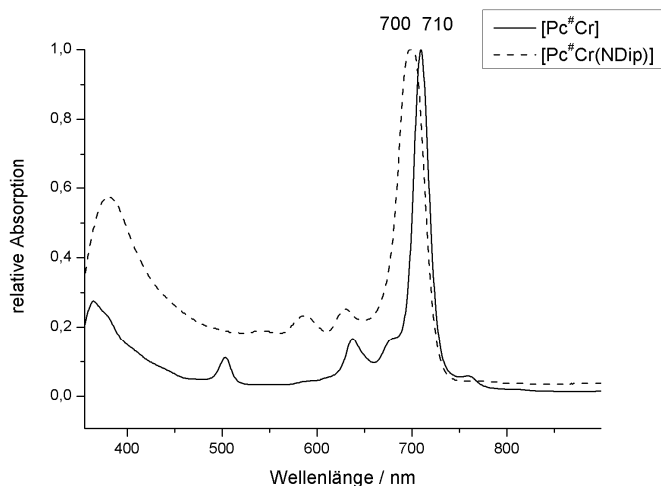


Abbildung 44: UV/Vis-Spektren von [Pc#Cr] und [Pc#Cr(NDip)].

Sowohl für die unsubstituierten Phthalocyaninkomplexe [PcCr(NDip)] und [PcCr(NTol)] als auch für den substituierten Komplex [Pc#Cr(NDip)] ist zu beachten, dass es sich um paramagnetische d^2 -Verbindungen handelt. Dies ist vor allem in den ^1H -Spektren von [Pc#Cr(NDip)] an dem Auftreten von breiten Signalen erkennbar, welche nicht eindeutig zugeordnet werden können. Dieses Verhalten wurde auch für analoge Chromimidoporphyrine beschrieben.^[99] Während [PorCrO] als *low spin*- d^2 -Komplex vorliegt, sind die analogen Imidoverbindungen *high spin*- d^2 -Komplexe.

2.2.3.2 μ -Oxidoverbrückte Dimere

Bei einem der ersten Versuche zur Oxidation von [PcCr] mit Tosylazid wurde das nach drei Stunden erhaltene Produkt mit THF extrahiert, um restliches TsN_3 zu entfernen. Nachdem die Waschlösung in Kontakt mit Luftsauerstoff gekommen war, wurden nach kurzer Zeit Einkristalle erhalten. Durch Röntgendiffraktometrie konnte die dimere Struktur der erhaltenen Cr(III)-Verbindung [(thf)PcCr- μ -O-CrPc(thf)] ermittelt werden (Abbildung 45). Die Verbindung kristallisierte in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Pro [(thf)PcCr- μ -O-CrPc(thf)]-Molekül sind zwei fehlgeordnete THF-Moleküle in der Struktur enthalten.

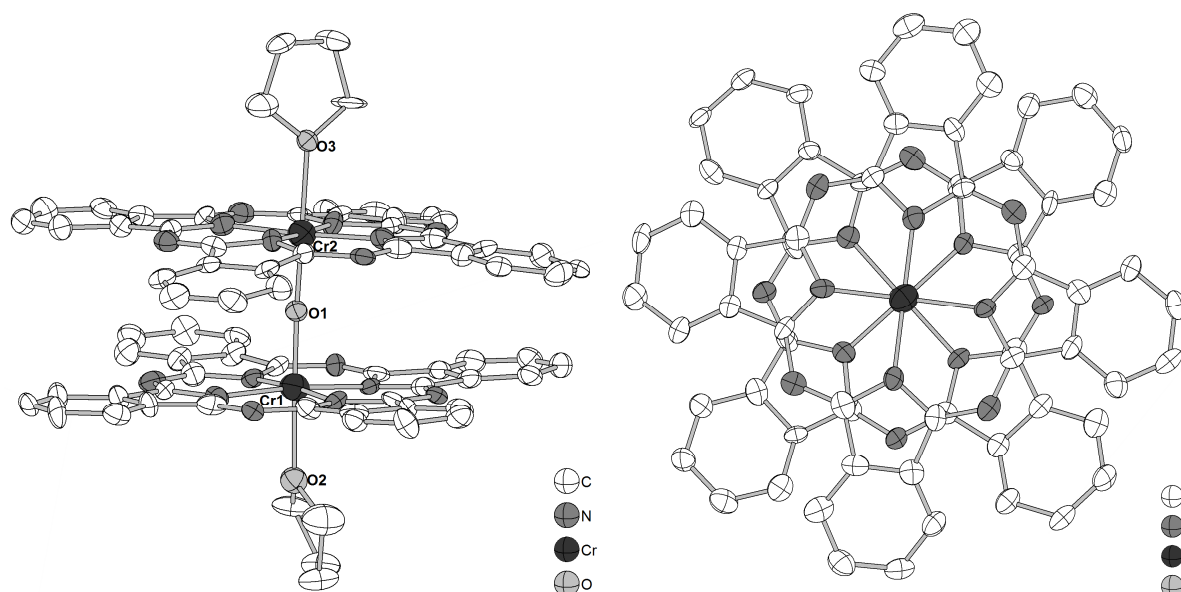


Abbildung 45: Molekülstruktur von $[(\text{thf})\text{PcCr}-\mu\text{-O-CrPc}(\text{thf})]$. Links: Seitenansicht, rechts: Sicht entlang der Cr-O-Cr-Achse. H-Atome sind der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet.

Ausgewählte Strukturparameter von $[(\text{thf})\text{PcCr}-\mu\text{-O-CrPc}(\text{thf})]$ sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Die Chromatome sind oktaedrisch umgeben und weichen mit $d\text{Cr1}_{\text{out of plane}} = 0.049 \text{ \AA}$ und $d\text{Cr2}_{\text{out of plane}} = 0.085 \text{ \AA}$ kaum von der Ebene der Isoindolinstickstoffatome ab. Die Achse Cr1-O1-Cr2 ist mit einem Winkel von $177.4(3)^\circ$ nahezu linear. Die Phthalocyanine sind annähernd senkrecht zu dieser Achse orientiert ($\text{O1-Cr1-N}_{\text{Iso}}$ und $\text{O1-Cr2-N}_{\text{Iso}} = 89.3(3)\text{-}94.5(3)^\circ$). Die beiden Makrozyklen sind um 40.2° gegeneinander verdreht und nehmen eine gestaffelte Konformation ein. Diese Anordnung wurde auch für das analoge Pyridinaddukt $[(\text{py})\text{PcCr}-\mu\text{-O-CrPc}(\text{py})]$ gefunden.^[180] Die Bindungslängen $\text{Cr1-O1} = 1.744(7) \text{ \AA}$ und $\text{Cr2-O1} = 1.767(7) \text{ \AA}$ sind ebenfalls mit den Werten in $[(\text{py})\text{PcCr}-\mu\text{-O-CrPc}(\text{py})]$ vergleichbar (1.752 und 1.767 \AA). Die Makrozyklen Pc1 und Pc2 sind schalenförmig verzerrt, wobei die beiden Schalen einander zugewandt sind. Pc2 ist hierbei mit $\varphi_{\text{Isoindolin}} = 3.1\text{-}10.7^\circ$ deutlich stärker verzerrt als Pc1 ($\varphi_{\text{Isoindolin}} = 2.3\text{-}6.7^\circ$).

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen (Å), -winkel und Torsionswinkel ($^\circ$) für $[(\text{thf})\text{PcCr}-\mu\text{-O-CrPc}(\text{thf})]$.

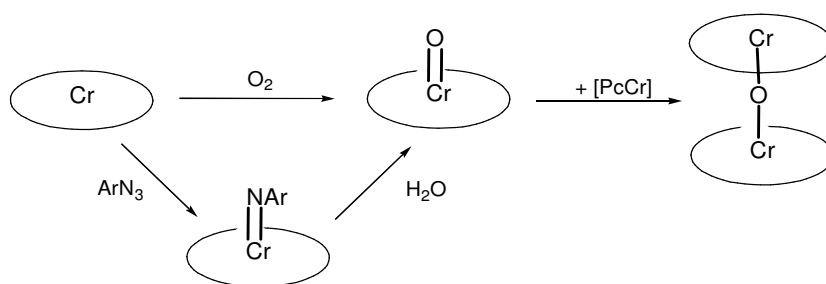
Cr1-O1	1.744(7)	$d\text{Cr1}_{\text{out of plane}}^*$	0.085
Cr2-O1	1.767(7)	$d\text{Cr2}_{\text{out of plane}}^*$	0.049
Cr2-O3	2.162(7)	$\varphi_{\text{Isoindolin}}(\text{Pc1})^*$	2.3-6.7
Cr1-O2	2.169(7)	$\varphi_{\text{Isoindolin}}(\text{Pc2})^*$	3.1-10.7
Cr1-O1-Cr2	177.4(3)	Torsion(Pc1-Pc2)	40.2
O1-Cr1-N _{Iso}	93.3(3), 90.7(3), 91.4(3), 94.5(3)		
O1-Cr2-N _{Iso}	90.8(3), 89.3(3), 92.4(3), 93.3(3)		

* $d\text{Cr}_{\text{out of plane}}$: Abstand der Chromatome von der Ebene der Isoindolinstickstoffatome.

$\varphi_{\text{Isoindolin}}$: Winkel zwischen den Ebenen zweier benachbarter Isoindolineinheiten.

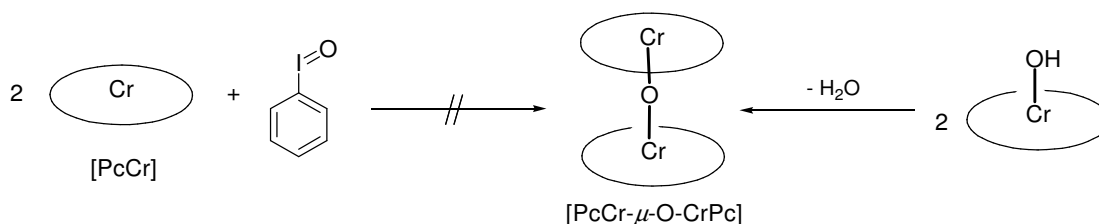
Es ist bekannt, dass $[\text{PcCrO}]$ das Oxidationsprodukt von $[\text{PcCr}]$ durch Sauerstoff ist.^[92] Daher stellt sich die Frage, wie es nach der Umsetzung von $[\text{PcCr}]$ mit Tosylazid zu $[\text{PcCr}(\text{NTol})]$ zur Bildung der Cr(III)-Verbindung $[(\text{thf})\text{PcCr}-\mu\text{-O-CrPc}(\text{thf})]$ gekommen ist. Hierbei wird

davon ausgegangen, dass die Oxidation von [PcCr] mit Tosylazid nach drei Stunden noch nicht vollständig abgelaufen war. Im isolierten Produkt war daher neben [PcCr(NTol)] auch noch restliches [PcCr] vorhanden. Das verbrückende O-Atom in [(thf)PcCr- μ -O-CrPc(thf)] stammt vermutlich aus [PcCrO], welches entweder durch Hydrolyse von [PcCr(NTol)] oder durch Oxidation von verbliebenem [PcCr] entstanden sein kann (Schema 55). Durch Koordination von [PcCrO] an [PcCr] in THF konnte dann in einer Komproportionierung [(thf)PcCr- μ -O-CrPc(thf)] gebildet werden. Diese Reaktion ist analog zu der bekannten Umsetzung von [Por¹Cr] und [Por²CrO] zu μ -Oxidodimeren des Typs [Por¹Cr- μ -O-CrPor²].^[96] Durch den Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit bei der Umsetzung von [PcCr] zu [PcCr(NAr)] kann die Bildung von Chrom(III)-Verbindungen wie [(thf)PcCr- μ -O-CrPc(thf)] also leicht verhindert werden.



Schema 55: Bildung von [(thf)PcCr- μ -O-CrPc(thf)] durch Komproportionierung von [PcCrO] und [PcCr] in THF.

Im Vergleich mit [CrCl₃(thf)₃] sind die Solvensmoleküle in [(thf)PcCr- μ -O-CrPc(thf)] nur relativ schwach an die Chromatome gebunden, was sich in den längeren Bindungen Cr1-O2 = 2.169(7) Å und Cr2-O3 = 2.162(7) Å widerspiegelt ([CrCl₃(thf)₃]: Cr-O_{thf} = 1.994(4)- 2.077(4) Å).^[181] Von [CrCl₃(thf)₃] ist bekannt, dass die THF-Moleküle leicht durch Stickstoff- oder Schwefeldonoren verdrängt werden können.^[182, 183] Dies bietet für [(thf)PcCr- μ -O-CrPc(thf)] die Möglichkeit, durch Austausch der axialen Solvensmoleküle gegen andere Donorliganden interessante Strukturen aufzubauen. SIEVERTSEN *et al.* beschrieben die Synthese des Pyridinaddukts des μ -O-verbrückten Pc-Cr-(III)-Dimers durch Kondensation von [PcCrOH] in Pyridin (Schema 56).^[93] In dieser Arbeit wurde die gezielte Darstellung eines THF-Addukts durch Oxidation von [PcCr] angestrebt. Als mildes Oxidationsmittel wurde Iodosobenzol gewählt (Schema 56). Nach der Umsetzung von [PcCr] mit PhIO in THF wurde allerdings hauptsächlich die nicht oxidierte Cr(II)-Verbindung reisoliert. Dies wurde durch Raman-Spektroskopie bestätigt, da für ein μ -O-verbrückte Chrom(III)-Dimer charakteristische Banden für die symmetrischen und asymmetrischen Cr-O-Cr-Valenzschwingungen zu erwarten sind.^[93] Zur gezielten Darstellung von [PcCr- μ -O-CrPc]-Dimeren ist daher die von SIEVERTSEN *et al.* beschriebene Kondensation von [PcCrOH] zu bevorzugen.^[93]

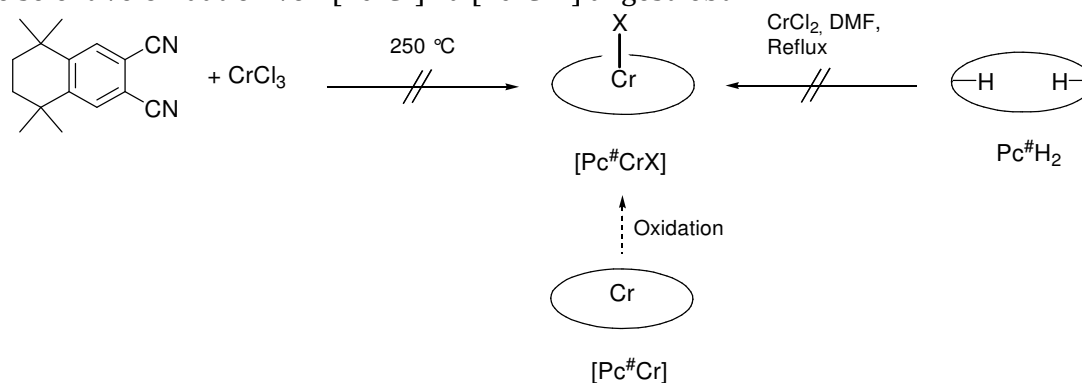


Schema 56: Versuch der Darstellung eines verbrückten [PcCr- μ -O-CrPc]-Dimers durch Oxidation von [PcCr] mit Iodosobenzol.

2.2.3.3 Lösliche Komplexe von Cr(III) und Co(III)

Chrom(III)-Porphyrin- und -Salenkomplexe werden unter anderem aufgrund ihrer katalytischen Aktivität in der alternierenden Copolymerisation von CO_2 mit Epoxiden untersucht.^[184, 185] Auf diese Weise können bioabbaubare Polycarbonate erhalten werden. Analoge Cobalt(III)-Verbindungen zeigen in dieser Katalyse eine vergleichbare Reaktivität. Aus diesem Grund wurde die Darstellung von löslichen Verbindungen der Typen [Pc[#]CrX] und [Pc[#]CoX] angestrebt.

[PcCrCl] kann durch Umsetzung von CrCl_3 mit PN in der Schmelze erhalten werden.^[90] Eine analoge Umsetzung von CrCl_3 und PN[#] führte hingegen nicht zur Zyklisierung (Schema 57). SUDA *et al.* beschrieben die Umsetzung von $t\text{Bu}_4\text{PcH}_2$ mit CrCl_2 in DMF.^[91] Trotz der ähnlichen Eigenschaften von $t\text{Bu}_4\text{PcH}_2$ und Pc[#]H₂ konnte diese Synthese ebenfalls nicht zur Darstellung von [Pc[#]CrCl] angewendet werden. Die Chrom(II)-Verbindung [Pc[#]Cr] konnte durch Umsetzung von PN[#] mit $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ erhalten werden (Abschnitt 2.2.3.1). Daher wurde die selektive Oxidation von [Pc[#]Cr] zu [Pc[#]CrX] angestrebt.



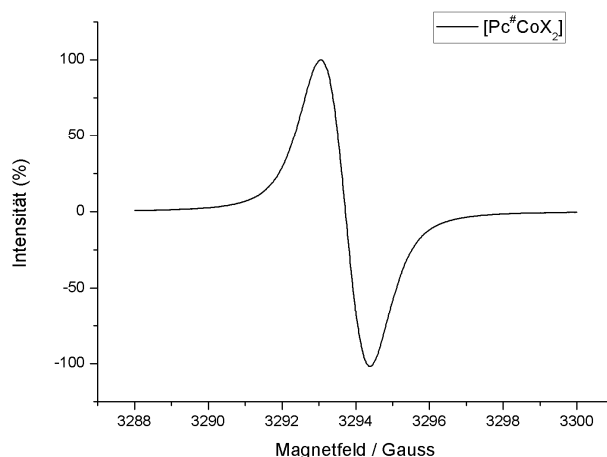
Schema 57: Versuche zur Darstellung von [Pc[#]CrX].

Von Chrom(II)- und Cobalt(II)-Salenverbindungen ist bekannt, dass durch Oxidation axial funktionalisierte Chrom(III)- bzw. Cobalt(III)-Verbindungen erhalten werden können.^[186] Daher wurden [Pc[#]Cr] und [Pc[#]Co]^[1] in THF oder DCM mit dem milden Oxidationsmittel $\text{PhI}(\text{OTf})_2$ versetzt (Tabelle 11). Des Weiteren wurde Trifluoressigsäure (TFA) in Kombination mit Luftsauerstoff als Oxidationsmittel getestet. In allen Fällen war ein Farbumschlag nach violett zu beobachten.

Tabelle 11: Versuche zur Umsetzung von $[\text{Pc}^\#\text{Cr}]$ und $[\text{Pc}^\#\text{Co}]$ zu Cr(III)- bzw. Co(III)-Verbindungen.

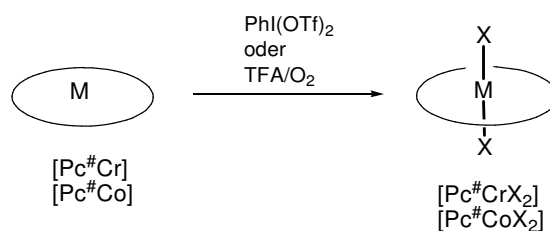
Phthalocyanin	Oxidationsmittel	Lösungsmittel
$[\text{Pc}^\#\text{Cr}]$	$\text{PhI}(\text{OTf})_2$	THF
$[\text{Pc}^\#\text{Co}]$	$\text{PhI}(\text{OTf})_2$	DCM
$[\text{Pc}^\#\text{Co}]$	TFA/ O_2	DCM
$[\text{Pc}^\#\text{Co}]$	TFA/ O_2	THF

Durch Massenspektrometrie konnten keine axial funktionalisierten Produkte nachgewiesen werden. Im Fall der Cobaltverbindung war das erwartete Produkt eine diamagnetische Co(III)-Verbindung. In den ^1H -NMR-Spektren waren allerdings nur breite Banden zu beobachten, welche auf das Vorliegen paramagnetischer Spezies hindeuteten. Um dies zu untersuchen, wurden EPR-spektroskopische Messungen durchgeführt. Das Spektrum des durch Umsetzung von $[\text{Pc}^\#\text{Co}]$ mit $\text{PhI}(\text{OTf})_2$ erhaltenen Produkts ist in Abbildung 46 gezeigt. Für ein am Cobalt lokalisiertes ungepaartes Elektron in $[\text{Pc}^\#\text{Co}]$ wird eine Aufspaltung des Signals zu acht Linien erwartet.^[187] Im gemessenen Spektrum wurde allerdings ein einzelnes symmetrisches Signal von $g_{\text{iso}} = 2.0045$ beobachtet. Dieser Wert liegt im Bereich eines freien Radikals ($g_{\text{iso}} = 2.0023$)^[188] und beweist, dass es sich bei dem isolierten Produkt weder um das Edukt, noch um die gewünschte diamagnetische Co(III)-Verbindung handelt.


Abbildung 46: EPR-Spektrum der Umsetzung von $[\text{Pc}^\#\text{Co}]$ mit $\text{PhI}(\text{OTf})_2$ (CNP/Toluol 1:3, 4 K, 9.23 GHz).

Die Symmetrie des EPR-Signals sowie die Lage des g -Wertes legen nahe, dass das ungepaarte Elektron auf dem organischen Liganden lokalisiert ist. Dies bedeutet, dass ein radikal-anionischer $\text{Pc}^{\bullet-}$ -Ligand und ein diamagnetisches Co(III)-Zentralmetall vorhanden sind. Ein neutraler Komplex wird durch die Präsenz von zwei monoanionischen Axialliganden erhalten (Schema 58). Aufgrund der Reaktionsführung kann angenommen werden, dass es sich hierbei um OTf-Reste handelt und das erhaltene Produkt die Verbindung $[\text{Pc}^\#\text{Co}(\text{OTf})_2]$ ist. Dieses Resultat wird durch die Experimente zur Oxidation von $[\text{PcCr}]$ und $[\text{PcCo}]$ von MYERS *et al.* untermauert.^[189] Durch Umsetzung der zweiwertigen Metallophthalocyanine mit Sulfurylchlorid oder -bromid wurden dreiwertige Komplexe des

Typs $[\text{PcMX}_2]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Co}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) erhalten. Die radikal-anionische Natur der Phthalocyaninliganden konnte auch in diesen Fällen durch EPR-Spektroskopie nachgewiesen werden.



Schema 58: Oxidation von $[\text{Pc}^\#\text{Cr}]$ und $[\text{Pc}^\#\text{Co}]$ zu $[\text{Pc}^\#\text{MX}_2]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Co}$). Der makrozyklische Ligand liegt als Radikalanion $\text{Pc}^{\bullet-}$ vor.

Da Cr(III)- und Co(III)-Komplexe mit nur einem Axialliganden weder durch Zyklisierung, noch durch Oxidation von $[\text{Pc}^\#\text{Cr}]$ und $[\text{Pc}^\#\text{Co}]$ erhalten werden konnten, wurden auf weitere Experimente zu diesem Thema verzichtet.

Abschließend ist festzuhalten, dass Chrom(IV)-Imidophthalocyanine durch Oxidation von $[\text{PcCr}]$ und $[\text{Pc}^\#\text{Cr}]$ mit Arylaziden dargestellt werden konnten. In zukünftigen Experimenten könnte untersucht werden, ob auf diese Weise auch die Pyrazinoporphyrazinverbindungen $[\text{Ppz}^\#\text{Cr}]$ und $[\text{Ppz}^\#\text{Cr}(\text{NR})]$ synthetisiert werden können. Durch die gezielte Hydrolyse von Chrom(IV)-Imidoverbindungen könnten die Oxidoverbindungen $[\text{Pc}^\#\text{CrO}]$ oder $[\text{Ppz}^\#\text{CrO}]$ dargestellt werden, welche nicht durch Zyklisierungen von Dinitrilen zugänglich sind. Des Weiteren könnte die Reaktivität von $[\text{Pc}^\#\text{Cr}(\text{NDip})]$ in Imidogruppentransferreaktionen getestet und mit den Ergebnissen von $[\text{Pc}^\#\text{Ti}(\text{NMes})]$ verglichen werden (Abschnitt 2.2.1.4). Die Darstellung von löslichen Cr(III)-Verbindungen sowie analogen Co(III)-Verbindungen konnte bislang nicht realisiert werden. Durch Oxidation von $[\text{Pc}^\#\text{M}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Co}$) wurden Verbindungen mit radikal-anionischen $\text{Pc}^{\bullet-}$ -Liganden gebildet. Cr(III)- und Co(III)-Verbindungen müssen daher durch Zyklisierung, Metallierung oder Ligandaustausch dargestellt werden (Schema 24, Seite 45).

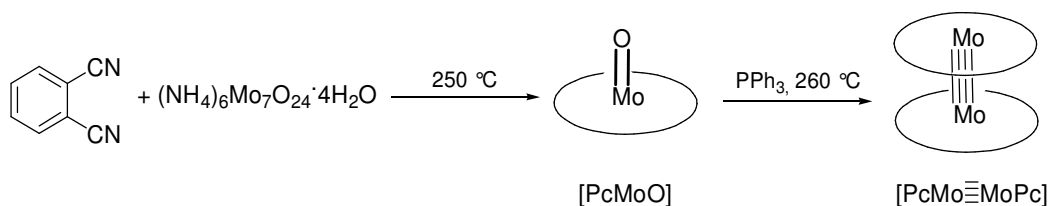
2.2.4 Komplexe des Molybdäns

Molybdänphthalocyanine sind in den Oxidationsstufen +II, +IV und +V bekannt. [14, 102, 104, 105] Neben den üblichen Oxido- und Halogenidokomplexen konnte von DARWISH die Synthese von Chloridoimidokomplexen des Typs $[\text{PcMo}(\text{NR})\text{Cl}]$ ($\text{R} = t\text{Bu}, \text{Mes}$) entwickelt werden. [104] Nun sollten Imidokomplexe des vierwertigen Molybdäns $[\text{PcMo}(\text{NR})]$ als höhere Homologe der in Abschnitt 2.2.3.1 beschriebenen Chrom(IV)-Imidokomplexe erstmalig dargestellt werden. Des Weiteren sollten die Synthesen für Mo(IV)- und Mo(V)-Komplexe auch zur Darstellung von löslichen Phthalocyanin- und Pyrazinoporphyrazin-komplexen angewendet werden.

2.2.4.1 Imidokomplexe von Mo(IV)

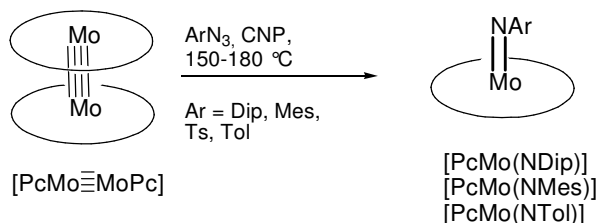
Molybdän(IV)-Imidoporphyrine werden durch Umsetzung von $[\text{PorMoCl}_2]$ mit Lithiumamiden erhalten.^[106] Eine analoge Ausgangsverbindung des Typs $[\text{PcMoCl}_2]$ ist bislang nicht bekannt, weshalb zur Darstellung von Molybdän(IV)-Imidophthalocyaninen eine andere Synthesestrategie verfolgt werden musste. Zur Darstellung von Chrom(IV)-Imidokomplexen stellt die Oxidation von $[\text{PcCr}]$ mit Arylaziden eine geeignete Methode dar. Der subvalente Porphyrinotolankomplex $[\text{PorMo}(\text{PhCCPh})]$ kann zu Mo(IV)-Sulfido- oder -Selenidoverbindungen oxidiert werden.^[108] Das einzige bekannte Mo(II)-Phthalocyanin liegt allerdings nicht monomer vor, sondern bildet das Dimer $[\text{PcMo}\equiv\text{MoPc}]$. Die analogen Porphyrinkomplexe $[\text{PorMo}\equiv\text{MoPor}]$ sind ebenfalls bekannt, wurden aber bislang nicht in Oxidationsreaktionen eingesetzt.^[190-192] Aufgrund der stabilen $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Bindung ist zu erwarten, dass für Oxidation zu Mo(IV) mehr Energie benötigt wird als in vergleichbaren Reaktionen von monomeren Mo(II)- oder Cr(II)-Verbindungen.

Die Darstellung von $[\text{PcMo}\equiv\text{MoPc}]$ erfolgt in zwei Stufen durch die Zyklisierung von PN zu $[\text{PcMoO}]$ und die anschließende Reduktion mit PPh_3 (Schema 59). Hierbei ist zu beachten, dass zur Darstellung von analytisch reinem $[\text{PcMo}\equiv\text{MoPc}]$ sowohl das Zwischenprodukt $[\text{PcMoO}]$ als auch $[\text{PcMo}\equiv\text{MoPc}]$ durch Sublimation bei 400 °C gereinigt werden müssen.



Schema 59: Darstellung von $[\text{PcMoO}]$ und $[\text{PcMo}\equiv\text{MoPc}]$.

Aufgrund der Mo-Mo-Vierfachbindung ist $[\text{PcMo}\equiv\text{MoPc}]$ im Gegensatz zu $[\text{PcCr}]$ nicht sehr oxidationsempfindlich und sogar luftstabil. Die Oxidation von $[\text{PcMo}\equiv\text{MoPc}]$ mit Arylaziden benötigt deshalb mehr Energie als die Oxidation der Chromverbindungen. $[\text{PcMo}\equiv\text{MoPc}]$ wurde daher bei 150-180 °C in CNP mit DipN_3 und MesN_3 umgesetzt (Schema 60). Da bei der Oxidation von $[\text{PcCr}]$ mit TsN_3 unter Abspaltung von N_2 und SO_2 der Tolylimidokomplex $[\text{PcCr}(\text{NTol})]$ erhalten wurde, wurde $[\text{PcMo}\equiv\text{MoPc}]$ sowohl mit TsN_3 als auch mit TolN_3 umgesetzt.



Schema 60: Oxidation von $[\text{PcMo}\equiv\text{MoPc}]$ mit Arylaziden zu $[\text{PcMo}(\text{NAr})]$.

Die Arylimidokomplexe $[\text{PcMo}(\text{NDip})]$, $[\text{PcMo}(\text{NMes})]$ und $[\text{PcMo}(\text{NTol})]$ konnten erhalten werden und wurden durch hochaufgelöste Massenspektrometrie eindeutig identifiziert. In

Abbildung 47 ist beispielhaft das APCI-Massenspektrum von $[\text{PcMo}(\text{NTol})]$ gezeigt. Allerdings konnten in allen Fällen keine zufriedenstellenden Elementaranalysen erhalten werden. Es wurde versucht, die Produkte durch Extraktion, Umkristallisieren und Sublimation zu reinigen, was allerdings nicht gelang. Zum Vergleich der Produkte der Umsetzungen von $[\text{PcMo}\equiv\text{MoPc}]$ mit TsN_3 und ToIN_3 wurden die IR-Spektren verglichen. Die Lage der Banden stimmte in beiden Fällen überein, und im Spektrum des durch Umsetzung von $[\text{PcMo}\equiv\text{MoPc}]$ mit TsN_3 erhaltenen Produkts wurde keine SO_2 -Bande beobachtet. Dies bestätigt, dass in beiden Fällen dasselbe Produkt, nämlich $[\text{PcMo}(\text{NTol})]$ erhalten wurde. Wie auch bei der Umsetzung von $[\text{PcCr}]$ wurde bei der Reaktion von TsN_3 mit $[\text{PcMo}\equiv\text{MoPc}]$ sowohl N_2 als auch SO_2 abgespalten.

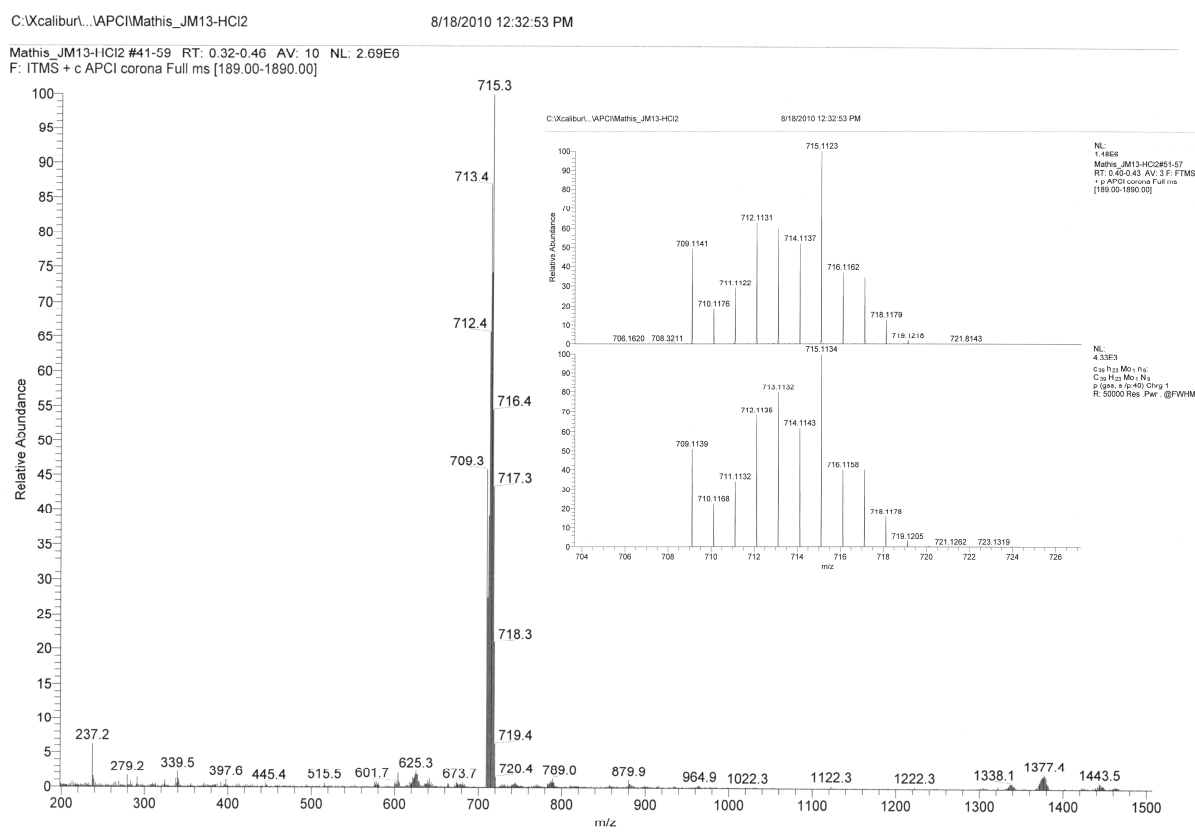


Abbildung 47: APCI-Massenspektrum von $[\text{PcMo}(\text{NTol})]$. Die Ausschnittsvergrößerung zeigt das hochaufgelöste Molekülionensignal im Vergleich mit den berechneten Werten.

Abbildung 48 zeigt die UV/Vis-Spektren von $[\text{PcMoO}]$, $[\text{PcMo}(\text{NMes})]$, $[\text{PcMo}(\text{NTol})]$ und $[\text{PcMo}(\text{NDip})]$ in CNP. In Tabelle 12 sind die Lagen der Q-Banden zusammengefasst. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Spektren aufgrund der schlechten Löslichkeit der Komplexe nicht gut aufgelöst sind und die Q-Banden verbreitert erscheinen. Außerdem liegen die Absorptionsmaxima bei deutlich unterschiedlichen Wellenlängen. Bei näherer Betrachtung werden allerdings trotzdem Gemeinsamkeiten deutlich. So ist in allen Spektren eine Schulter bei 664-665 nm zu erkennen. Das Absorptionsmaximum von $[\text{PcMo}(\text{NMes})]$ (702 nm) stimmt mit dem von $[\text{PcMoO}]$ überein, allerdings ist eine weitere Schulter bei 730 nm zu sehen. Das Spektrum von $[\text{PcMo}(\text{NTol})]$ hingegen zeigt eine Schulter bei 701 nm,

während das Absorptionsmaximum bei 733 nm liegt. Die Lagen der Absorptionsmaxima und Schultern von [PcMo(NMes)] und [PcMo(NTol)] sind also vertauscht. Das Spektrum von [PcMo(NDip)] zeigt eine stark verbreiterte Q-Bande mit einem Maximum bei 713 nm. Für [PcCu] ist bekannt, dass durch Aggregation der Makrozyklen ein zweites Maximum im Bereich der Q-Bande auftritt, welches gegenüber dem Maximum des isolierten Komplexes um 36 nm bathochrom verschoben ist.^[193] Generell wird durch die Aggregation in Lösung eine Verbreiterung der Q-Bande hervorgerufen.^[194] Es liegt daher nahe, dass die Unterschiede in den Spektren der Molybdän(IV)-Imidokomplexe ebenfalls auf Aggregationseffekte zurückzuführen sind. Für [PcMo(NDip)] wird aufgrund der schlechten Auflösung des Spektrums eine Überlagerung der beiden Grenzfälle beobachtet.

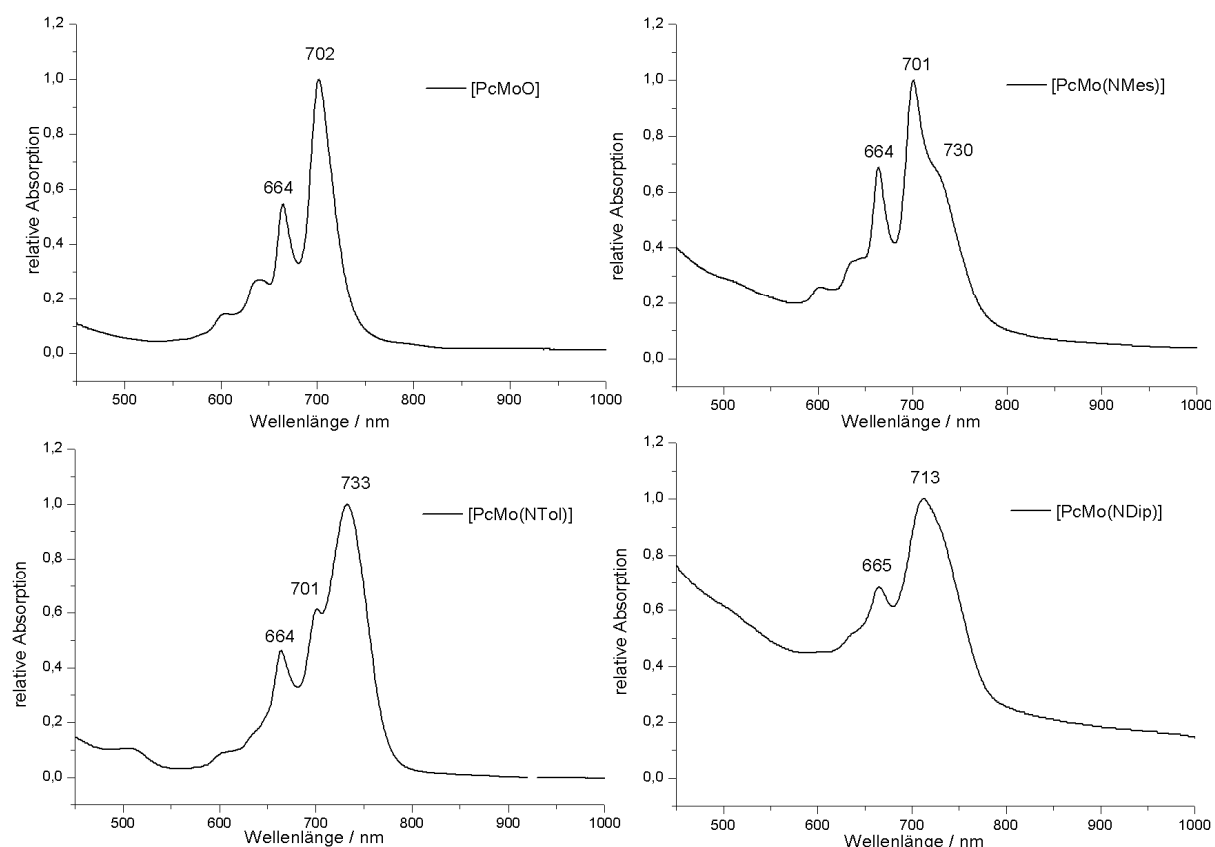


Abbildung 48: UV/Vis-Spektren von [PcMoO], [PcMo(NMes)], [PcMo(NTol)] und [PcMo(NDip)] in CNP.

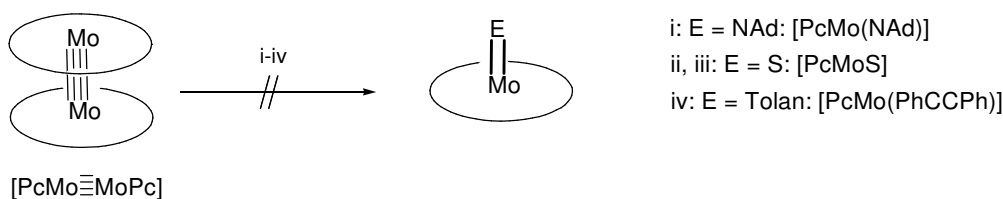
Tabelle 12: Maxima und Schultern der Q-Banden von [PcMoO], [PcMo(NMes)], [PcMo(NTol)] und [PcMo(NDip)] in CNP (Werte in nm; s = stark, sh = Schulter, br = breit).

[PcMoO]	664 (sh)	702 (s)
[PcMo(NMes)]	664 (sh)	701 (s), 730 (sh)
[PcMo(NTol)]	664 (sh)	701 (sh), 733 (s)
[PcMo(NDip)]	665 (sh)	713 (s, br)

Ebenso wie [PcMoO] sind alle erhaltenen Molybdän(IV)-Imidokomplexe diamagnetische d^2 -low-spin-Komplexe. Dies steht im Gegensatz zu den paramagnetischen Cr(IV)-Imidokomplexen. Aufgrund der größeren Orbitalaufspaltung im Fall des 4d-Elements Molybdän entspricht das Ergebnis den Erwartungen. Allerdings konnten aufgrund der

geringen Löslichkeit keine gut aufgelösten NMR-Spektren der Verbindungen $[\text{PcMo}(\text{NR})]$ erhalten werden. Selbst bei Messungen an einem 500 MHz-NMR-Gerät in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ bei 100 °C konnten nur die Phthalocyaninprotonen im Bereich von 9.81-8.34 ppm eindeutig zugeordnet werden. Die Signalintensität der Protonen der axialen Liganden war nicht ausreichend für eine eindeutige Zuordnung.

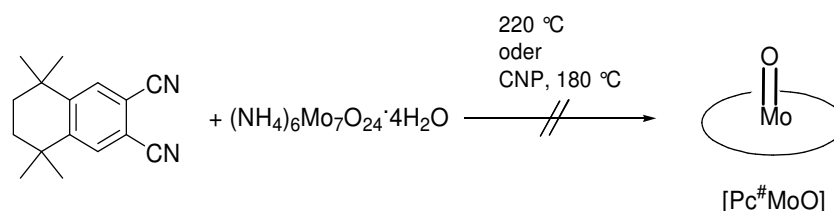
Nach der erfolgreichen Oxidation von $[\text{PcMo}\equiv\text{MoPc}]$ wurden auch weitere Oxidationsmittel getestet. Auf diese Weise sollten Alkylimido-, Chalcogenido- und Tolankomplexe realisiert werden (Schema 61). Allerdings konnte in keinem Fall eine Umsetzung nachgewiesen werden. Adamantylazid, Schwefel und Tolan sind daher nicht ausreichend reaktiv, um die $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Bindung zu brechen.



Schema 61: Angestrebte Oxidationen von $[\text{PcMo}\equiv\text{MoPc}]$. i: AdN_3 , CNP, 180 °C; ii: S_8 , 200 °C; iii: S_8 , CNP, 150 °C; iv: Tolan, 110 °C.

In einem weiteren Experiment wurde die Darstellung einer Sulfidoverbindung $[\text{PcMo}(\text{S}_n)]$ durch Protolyse von $[\text{PcMo}(\text{NMes})]$ angestrebt. Analog zur Darstellung von $[\text{Pc}^\#\text{Ti}(\text{S}_2)]$ aus $[\text{Pc}^\#\text{Ti}(\text{NMes})]$ wurde $[\text{PcMo}(\text{NMes})]$ in einer Mischung aus CNP und THF bei mit H_2S umgesetzt. Auch auf diese Weise konnte keine Molybdänsulfido- oder -disulfidoverbindung dargestellt werden. Als weitere Darstellungsmethode könnte die Umsetzung von $[\text{PcMoO}]$ mit P_4S_{10} untersucht werden.

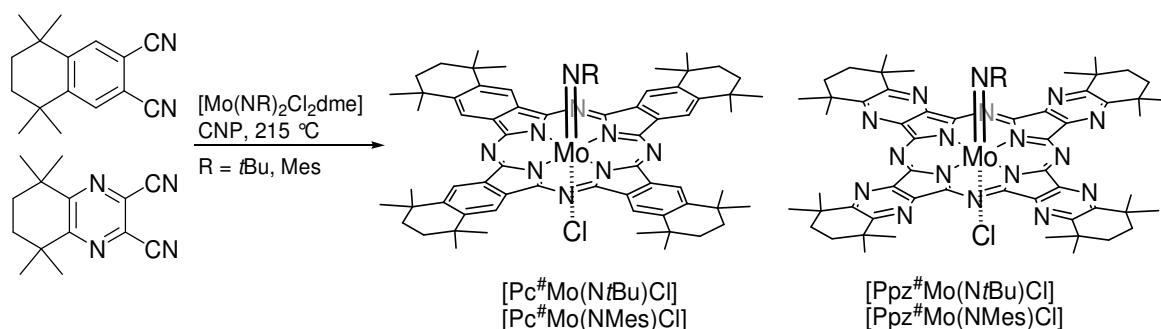
Um die Strategie zur Synthese von unsubstituierten Phthalocyaninkomplexen des Typs $[\text{PcMo}(\text{NR})]$ auf die Chemie der substituierten $\text{Pc}^\#$ -Verbindung übertragen zu können, müssten zunächst geeignete Bedingungen zur Synthese von $[\text{Pc}^\#\text{MoO}]$ und dessen Reduktion zu $[\text{Pc}^\#\text{Mo(II)}]$ entwickelt werden. Daher wurde $\text{PN}^\#$ analog zur Darstellung von $[\text{PcMoO}]$ mit $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in der Schmelze bei 220 °C umgesetzt (Schema 62). Das farblose Produkt enthielt allerdings kein Phthalocyanin. Daher wurde die Reaktion in CNP bei 180 °C durchgeführt. Auch in diesem Fall konnte kein charakteristischer Farbumschlag beobachtet werden. Zur Synthese von $\text{Pc}^\#\text{Mo(IV)}$ -Imidoverbindungen wurde daher eine Strategie ausgehend von $\text{Pc}^\#\text{Mo(V)}$ -Imidoverbindungen verfolgt, welche in Abschnitt 2.2.4.3 beschrieben wird.



Schema 62: Versuche zur Darstellung von $[\text{Pc}^\#\text{MoO}]$ durch Zyklisierung von $\text{PN}^\#$.

2.2.4.2 Synthese von Mo(V)-Imidokomplexen

Durch Umsetzung von PN mit $[\text{Mo}(\text{NtBu})_2\text{Cl}_2\text{dme}]$ oder $[\text{Mo}(\text{NMes})_2\text{Cl}_2\text{dme}]$ bei 215 °C in der Schmelze konnten die entsprechenden Mo(V)-Phthalocyanine $[\text{PcMo}(\text{NtBu})\text{Cl}]$ und $[\text{PcMo}(\text{NMes})\text{Cl}]$ erhalten werden.^[104] Substituierte Molybdänimidophthalocyanine sind hingegen bislang nicht bekannt. Pyrazinoporphyrazine mit Molybdän als Zentralmetall sind sogar gänzlich unbekannt. Zunächst wurde daher PN[#] mit $[\text{Mo}(\text{NtBu})_2\text{Cl}_2\text{dme}]$ ohne Lösungsmittel bei 215 °C umgesetzt. Das Produkt hatte nicht die für Phthalocyanine typische tiefgrüne Farbe, sondern wurde als hellbrauner Feststoff erhalten. Massenspektrometrisch und UV/Vis-spektroskopisch konnten jedoch Spuren des gewünschten Produkts $[\text{Pc}^\# \text{Mo}(\text{NtBu})\text{Cl}]$ nachgewiesen werden. Daher wurden die harschen Reaktionsbedingungen abgemildert, indem die Reaktion in CNP wiederholt wurde. Auf diese Weise konnte $[\text{Pc}^\# \text{Mo}(\text{NtBu})\text{Cl}]$ als tiefgrünes Pulver in einer Ausbeute von 22% erhalten werden. Analog konnten auch die Verbindungen $[\text{Pc}^\# \text{Mo}(\text{NMes})\text{Cl}]$, $[\text{Ppz}^\# \text{Mo}(\text{NtBu})\text{Cl}]$ und $[\text{Ppz}^\# \text{Mo}(\text{NMes})\text{Cl}]$ dargestellt werden (Schema 63).



Schema 63: Darstellung von $[\text{Pc}^\# \text{Mo}(\text{NR})\text{Cl}]$ und $[\text{Ppz}^\# \text{Mo}(\text{NR})\text{Cl}]$ durch Zyklisierung von PN[#] und PyzDN[#] in der Gegenwart von $[\text{Mo}(\text{NR})_2\text{Cl}_2\text{dme}]$ (R = tBu, Mes).

Die Verbindungen $[\text{Pc}^\# \text{Mo}(\text{NR})\text{Cl}]$ und $[\text{Ppz}^\# \text{Mo}(\text{NR})\text{Cl}]$ (R = tBu, Mes) wurden vollständig charakterisiert. Die UV/Vis-Spektren sind in Abbildung 49 dargestellt. Auffällig sind hierbei die deutlichen Unterschiede zwischen den Alkyl- und Arylimidoverbindungen. Das Absorptionsmaximum von $[\text{Pc}^\# \text{Mo}(\text{NMes})\text{Cl}]$ ist mit 754 nm gegenüber 738 nm für $[\text{Pc}^\# \text{Mo}(\text{NtBu})\text{Cl}]$ deutlich bathochrom verschoben. Die Verschiebung ist so stark, dass $[\text{Pc}^\# \text{Mo}(\text{NMes})\text{Cl}]$ braun erscheint, während $[\text{Pc}^\# \text{Mo}(\text{NtBu})\text{Cl}]$ tiefgrün ist. Ein ähnlicher Effekt ist für $[\text{Ppz}^\# \text{Mo}(\text{NtBu})\text{Cl}]$ und $[\text{Ppz}^\# \text{Mo}(\text{NMes})\text{Cl}]$ zu beobachten (λ_{max} = 662 bzw. 674 nm). Dies ist ein deutlicher Unterschied zu Alkyl- und Arylimidokomplexen von Ti(IV) oder V(IV), für die keine signifikanten Unterschiede in den UV/Vis-Spektren beobachtet wurden.

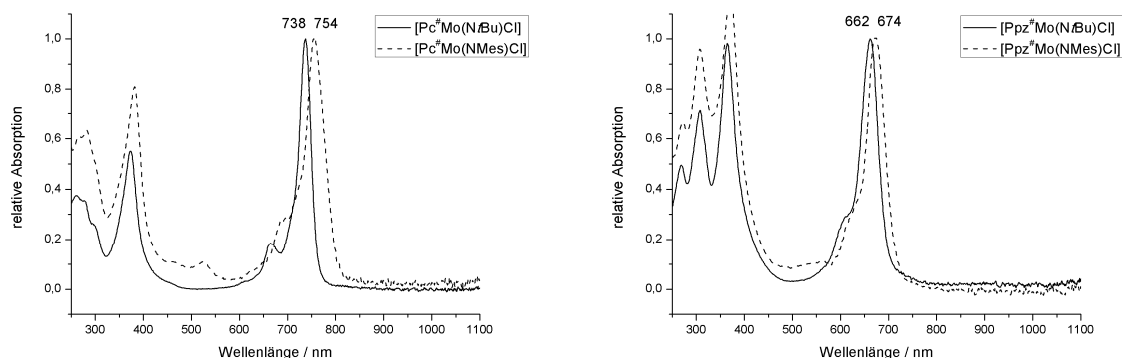


Abbildung 49: UV/Vis-Spektren von $[\text{Pc}^{\#}\text{Mo}(\text{NR})\text{Cl}]$ (links) und $[\text{Ppz}^{\#}\text{Mo}(\text{NR})\text{Cl}]$ (rechts) ($\text{R} = t\text{Bu}, \text{Mes}$) in DCM.

Da der Axialligand üblicherweise wenig Einfluss auf das elektronische System von Phthalocyaninen hat,^[66] muss zwischen den Alkyl- und Arylimidokomplexen der Typen $[\text{Pc}^{\#}\text{Mo}(\text{NR})\text{Cl}]$ und $[\text{Ppz}^{\#}\text{Mo}(\text{NR})\text{Cl}]$ ein struktureller Unterschied bestehen, der die Veränderung des Absorptionsverhaltens erklärt. Um dies näher zu untersuchen, wurden EPR-Messungen an den Komplexen durchgeführt.

Die EPR-Spektren der Komplexe $[\text{Pc}^{\#}\text{Mo}(\text{NR})\text{Cl}]$ und $[\text{Ppz}^{\#}\text{Mo}(\text{NR})\text{Cl}]$ sind in Abbildung 50 dargestellt. Die Signale entsprechen den Erwartungen für d^1 -Molybdänverbindungen. Die isotropen g_{iso} -Werte sind in Tabelle 13 zusammengefasst und den Werten der analogen Komplexe des unsubstituierten Pc-Liganden gegenübergestellt.^[11, 104] In allen Fällen wurden für die $t\text{Bu}$ -substituierten Verbindungen höhere Werte für g_{iso} gefunden als für die mesitylsubstituierten Verbindungen. Dies zeigt, dass die aliphatischen und aromatischen Axialliganden unterschiedliche Auswirkungen auf das magnetische Verhalten der Verbindungen haben. Dies steht in Einklang mit der Beobachtung, dass sich die Lagen der Absorptionsbanden in Abhängigkeit vom Axialliganden so deutlich unterscheiden (Abbildung 49). Die EPR-Spektroskopie ist somit eine nützliche Methode, um nähere Strukturinformationen über die Verbindungen zu erhalten.

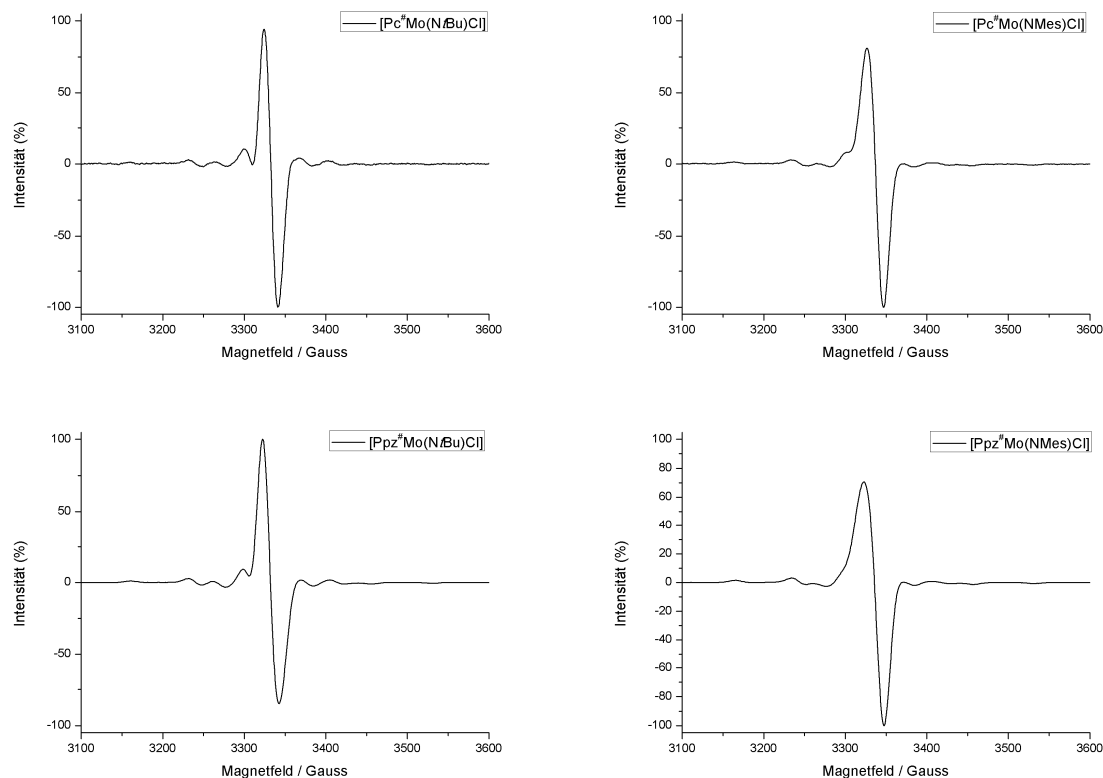


Abbildung 50: EPR-Spektren der Verbindungen $[\text{Pc}^{\#}\text{Mo}(\text{NR})\text{Cl}]$ und $[\text{Ppz}^{\#}\text{Mo}(\text{NR})\text{Cl}]$ (CNP/Tol 1:3, 40-60 K, 9.2 GHz).

Tabelle 13: g_{iso} -Werte der Mo(V)-Imido-Chloridverbindungen.

$[\text{PcMo}(\text{NtBu})\text{Cl}]^{[11, 104]}$	1.984	$[\text{PcMo}(\text{NMes})\text{Cl}]^{[11, 104]}$	1.980
$[\text{Pc}^{\#}\text{Mo}(\text{NtBu})\text{Cl}]$	1.9810	$[\text{Pc}^{\#}\text{Mo}(\text{NMes})\text{Cl}]$	1.9789
$[\text{Ppz}^{\#}\text{Mo}(\text{NtBu})\text{Cl}]$	1.9801	$[\text{Ppz}^{\#}\text{Mo}(\text{NMes})\text{Cl}]$	1.9796

Beim Vergleich der Spektren der NtBu-Verbindungen mit denen der NMes-Verbindungen fallen noch weitere Unterschiede auf. Für $[\text{Pc}^{\#}\text{Mo}(\text{NtBu})\text{Cl}]$ und $[\text{Ppz}^{\#}\text{Mo}(\text{NtBu})\text{Cl}]$ werden annähernd symmetrische Kurvenverläufe beobachtet. In den Spektren von $[\text{Pc}^{\#}\text{Mo}(\text{NMes})\text{Cl}]$ und $[\text{Ppz}^{\#}\text{Mo}(\text{NMes})\text{Cl}]$ ist die Intensität des positiven Signalanteils allerdings geringer als die des negativen. Dies deutet auf Unterschiede zwischen den anisotropen g -Werten g_x , g_y und g_z hin. Um die g -Werte sowie die Größe aller Kopplungen bestimmen zu können, wurden Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen und bei unterschiedlichen Frequenzen durchgeführt.^[195] Auf diese Weise konnten auch die (Super-)Hyperfeinkopplungen zwischen dem ungepaarten Elektron und Molybdän, den axialen und äquatorialen Stickstoffatomen sowie dem axialen Chloridoliganden nachgewiesen werden. Die Vorgehensweise der Auswertung der Proben wird nachfolgend am Beispiel von $[\text{Pc}^{\#}\text{Mo}(\text{NMes})\text{Cl}]$ eingehend erläutert.

Die mesitylsubstituierten Verbindungen $[\text{Pc}^{\#}\text{Mo}(\text{NMes})\text{Cl}]$ und $[\text{Ppz}^{\#}\text{Mo}(\text{NMes})\text{Cl}]$ besitzen C_{2v} -Symmetrie, weshalb drei isotrope g -Werte, g_x , g_y und g_z , zu erwarten sind. Da die zentralen Molybdänatome von den vier N_{iso} -Atomen, dem N_{imido} -Atom und dem

Chloridoliganden umgeben sind, sind bei der Auswertung der Spektren die entsprechenden Hyperfeinkopplungen des Elektrons mit $^{95,97}\text{Mo}$ sowie die Superhyperfeinkopplungen mit ^{14}N und $^{35,37}\text{Cl}$ zu berücksichtigen. Diese Kopplungen sind in den ersten bzw. zweiten Ableitungen der Spektren zu beobachten. Diese Wechselwirkungen des Elektrons mit den Atomen in seiner Umgebung lassen Rückschlüsse über die Koordinationssphäre des Molybdänatoms sowie die Aufspaltung der d-Orbitale zu.

In Abbildung 51 ist die erste Ableitung des EPR-Spektrums von $[\text{Pc}^\#\text{Mo}(\text{NMes})\text{Cl}]$ im Vergleich mit einem simulierten Spektrum gezeigt. Für die Simulation wurden die Hyperfeinkopplungen, nicht aber die Superhyperfeinkopplungen berücksichtigt. Zur Hyperfeinkopplung tragen nur die Molybdänisotope ^{95}Mo und ^{97}Mo bei ($I = 5/2$), da alle anderen Isotope keinen Kernspin besitzen. Da diese Isotope nur mit einer natürlichen Häufigkeit von 25.47% vorkommen, ist die Aufspaltung zu sechs Linien in Form der leichten Wellen auf beiden Seiten des Hauptsignals im Spektrum sichtbar. Aus der Simulation ergeben sich der isotrope g-Wert $g_{\text{iso}} = 1.9789$ sowie die Hyperfeinkopplung der Molybdänisotope $A_{\text{iso}}(^{95,97}\text{Mo}) = 4.52 \text{ mT}$. g_{iso} kann auch über die Lage des Nulldurchgangs der Kurve bestimmt werden. Um die anisotropen g-Werte und Kopplungskonstanten zu bestimmen, mussten zusätzlich Messungen am Q-Band-Spektrometer bei höherer Frequenz aufgenommen werden. Dies wird später separat behandelt.

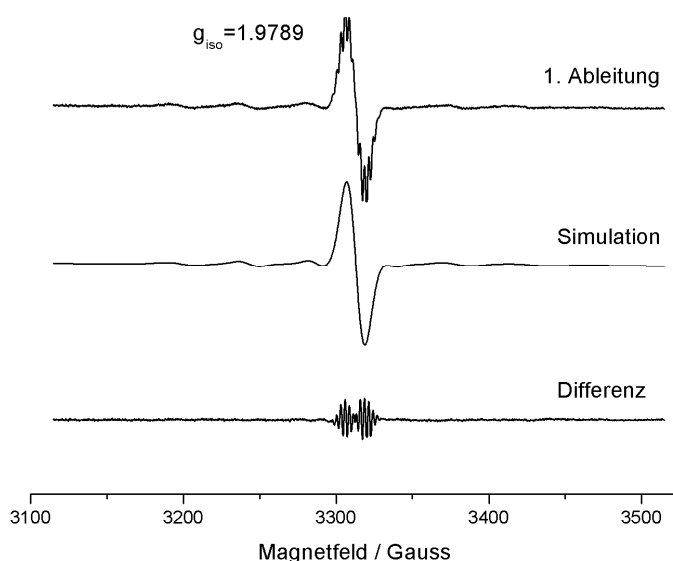


Abbildung 51: ERP-Spektrum von $[\text{Pc}^\#\text{Mo}(\text{NMes})\text{Cl}]$, erste Ableitung (CNP/Tol 1:3, 300 K, 9.2 GHz). Für die Simulation wurden die Superhyperfeinwechselwirkungen nicht berücksichtigt.

Die große Differenz zwischen der ersten Ableitung und der Simulation in Abbildung 51 verdeutlicht den Einfluss der Superhyperfeinwechselwirkungen mit ^{14}N und $^{35,37}\text{Cl}$. Für $[\text{Pc}^\#\text{Mo}(\text{NMes})\text{Cl}]$ war es möglich, diese Wechselwirkungen aus den Spektren abzuleiten. In Abbildung 52 ist daher die zweite Ableitung des EPR-Spektrums dargestellt. Die Anzahl der Superhyperfeinlinien wird nach $2 \cdot I + 1$ durch den Kernspin I des jeweiligen Atoms bestimmt.

Durch die Kopplung mit $^{35,37}\text{Cl}$ ($I = 3/2$) ergeben sich daher vier Linien, während die Kopplung mit ^{14}N ($I = 1$) drei Linien ergibt. Wenn in $[\text{Pc}^\#\text{Mo}(\text{NMes})\text{Cl}]$ zwei unterschiedliche ^{14}N -Superhyperfeinkopplungen (N_{Iso} und N_{Imido}) und eine $^{35,37}\text{Cl}$ -Superhyperfeinkopplung bestimmbar wären, wären also 36 Linien zu erwarten. Die Positionen der Superhyperfeinlinien in der zweiten Ableitung des Spektrums von $[\text{Pc}^\#\text{Mo}(\text{NMes})\text{Cl}]$ entsprechen den Minima der Kurve (Abbildung 52). In diesem Fall können zwölf Linien identifiziert werden. Im vorliegenden Fall können daher nicht alle Kopplungskonstanten im Rahmen der Messgenauigkeit aufgelöst werden, sodass sich die Signale überlagern.

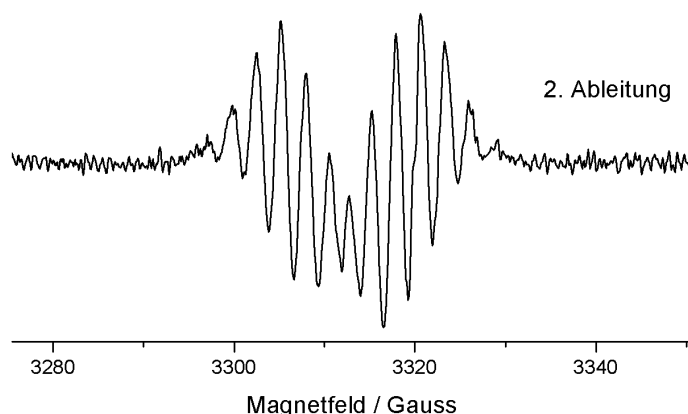


Abbildung 52: ERP-Spektrum von $[\text{Pc}^\#\text{Mo}(\text{NMes})\text{Cl}]$, zweite Ableitung (CNP/Tol 1:3, 300 K, 9.2 GHz).

In Abbildung 53 ist die erste Ableitung des EPR-Spektrums von $[\text{Pc}^\#\text{Mo}(\text{NMes})\text{Cl}]$ im Vergleich mit einer Simulation gezeigt, in der die Superhyperfeinkopplungen berücksichtigt wurden. Hierzu wurde angenommen, dass die Kopplungen $A_{\text{iso}}(^{14}\text{N}_{\text{Iso}})$ und $A_{\text{iso}}(^{35,37}\text{Cl})$ ähnlich groß sind, während die Wechselwirkung mit dem axialen Imidostickstoffatom $A_{\text{iso}}(^{14}\text{N}_{\text{Imido}})$ deutlich kleiner ist. Die $A_{\text{iso}}(^{14}\text{N}_{\text{Iso}})$ - und $A_{\text{iso}}(^{35,37}\text{Cl})$ -Kopplungen sind somit verantwortlich für das Auftreten der zwölf Linien in Abbildung 52. Die Aufspaltung $A_{\text{iso}}(^{14}\text{N}_{\text{Imido}})$ kann hingegen aufgrund der Linienbreite nicht aufgelöst werden. Durch die Simulation ergeben sich die Werte $A_{\text{iso}}(^{14}\text{N}_{\text{Iso}}) = 0.281$ mT und $A_{\text{iso}}(^{35,37}\text{Cl}) = 0.218$ mT. Die Differenz zwischen den experimentellen Werten und der Simulation ist dadurch wesentlich geringer als in Abbildung 51, in der die Superhyperfeinkopplung nicht berücksichtigt wurde. Die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten wurde erreicht, wenn für die Wechselwirkung mit dem fünften Stickstoffatom ein Wert von $A_{\text{iso}}(^{14}\text{N}_{\text{Imido}}) = 0.014$ mT angenommen wurde. Aufgrund der Linienbreite von 0.31 mT konnte diese Aufspaltung im Spektrum zwar nicht beobachtet, aber durch die Simulation indirekt ermittelt werden. Durch die gute Übereinstimmung der experimentellen Daten mit der Simulation kann daher die Koordination des Molybdänatoms durch die vier N-Atome des $\text{Pc}^\#$ -Liganden, das N-Atom des Imidoliganden sowie den Chloridoliganden EPR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

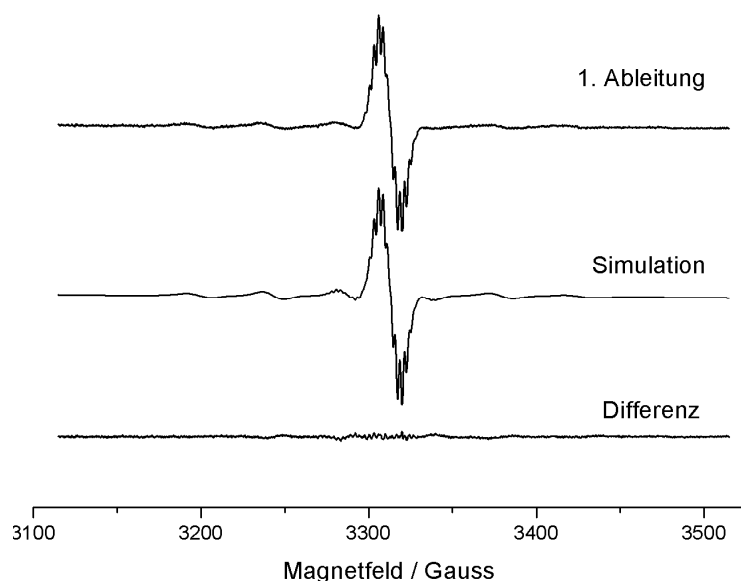


Abbildung 53: ERP-Spektrum von $[\text{Pc}^\# \text{Mo}(\text{NMes})\text{Cl}]$, erste Ableitung (CNP/Tol 1:3, 300 K, 9.2 GHz). Für die Simulation wurden die Superhyperfeinwechselwirkungen mit $^{14}\text{N}_{\text{iso}}$, $^{35,37}\text{Cl}$ und $^{14}\text{N}_{\text{imido}}$ berücksichtigt.

Um die anisotropen g -Werte von $[\text{Pc}^\# \text{Mo}(\text{NMes})\text{Cl}]$ bestimmen zu können, wurde die Probe bei 100 K an einem Q-Band-EPR-Spektrometer vermessen. Durch die höhere Messfrequenz von 34.2 GHz konnte hierbei eine deutlichere Aufspaltung des Signals erreicht werden. Somit konnten drei unabhängige g -Werte ($g_x = 1.9864$, $g_y = 1.9770$ und $g_z = 1.9718$) erhalten werden. Zum Vergleich sind in Abbildung 54 das isotrope Spektrum (300 K, 9.2 GHz), das anisotrope X-Band-Spektrum (40 K, 9.2 GHz) sowie das anisotrope Q-Band-Spektrum (100 K, 34.3 GHz) abgebildet.

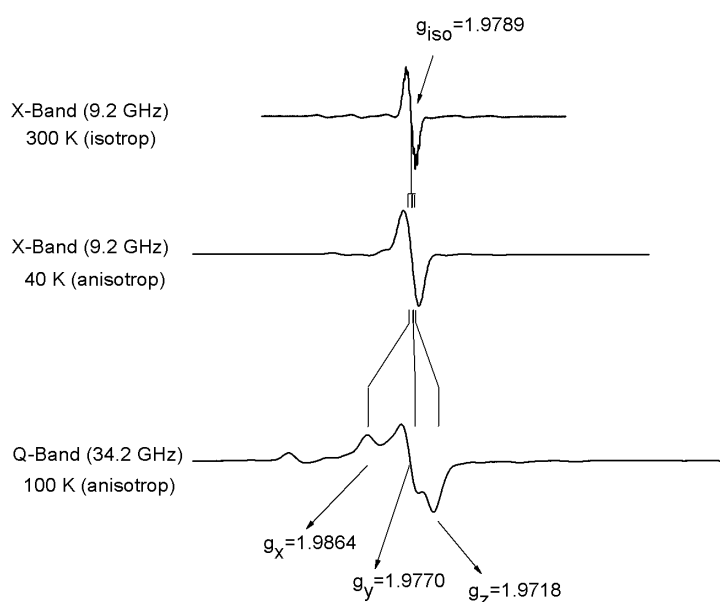


Abbildung 54: Isotrope und anisotrope EPR-Spektren von $[\text{Pc}^\# \text{Mo}(\text{NMes})\text{Cl}]$ (CNP/Tol 1:3).

Abbildung 54 zeigt, dass die Verbindung nicht C_{4v} - bzw. axialsymmetrisch ist, da sonst zwei der g -Werte identisch wären. Für die Aufspaltung der metallzentrierten Orbitale bedeutet dies, dass die Entartung der d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale im verzerrten Oktaederligandfeld (C_{4v}) aufgehoben ist (Abbildung 55).^[196] $[Pc^{\#}Mo(NMes)Cl]$ besitzt somit C_{2v} -Symmetrie. Die Aufhebung der Entartung von d_{xz} und d_{yz} kann durch die Wechselwirkung der $Mo=N-C_{Mes}$ -Bindung mit dem aromatischen System des Mesitylrests erklärt werden. Durch den $-I$ -Effekt des aromatischen Systems kann Elektronendichte aus der $Mo-N$ -Bindung abgezogen werden, wodurch eines der Orbitale mit d_{xz} - bzw. d_{yz} -Anteil energetisch abgesenkt wird (Abbildung 55). Somit hat der organische Rest einen nachweisbaren Einfluss auf die EPR-Spektren der Verbindung.

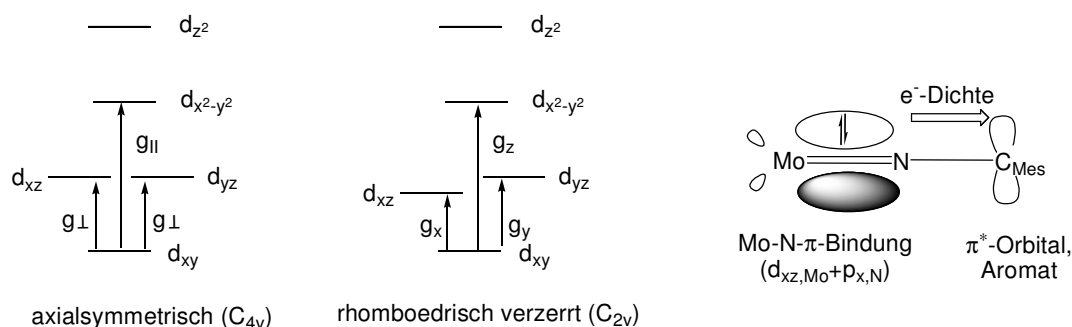


Abbildung 55: Links: Aufspaltung der metallzentrierten Orbitale in axialsymmetrischen und rhomboedrisch verzerrten Komplexen. Rechts: Orbitalwechselwirkungen zwischen der $Mo-N-\pi$ -Bindung und dem aromatischen System.

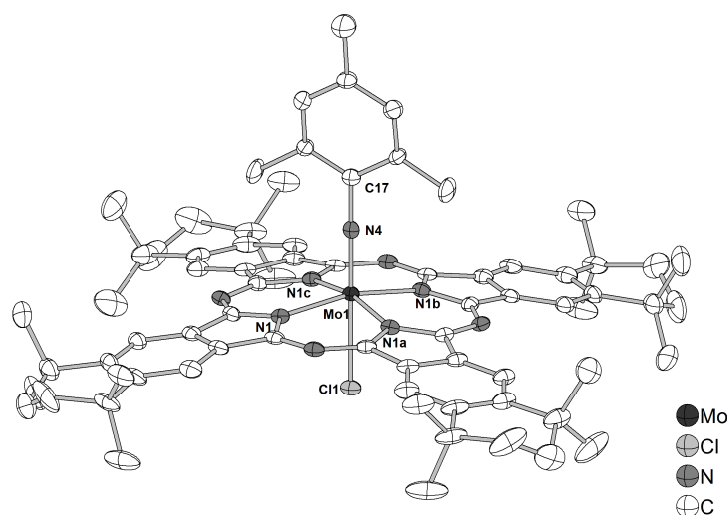
Aus dem Q-Band-Spektrum konnte auch der anisotrope Hyperfeintensor für Molybdän bestimmt werden ($A_x(^{95,97}Mo) = 3.22$ mT, $A_y(^{95,97}Mo) = 3.30$ mT, $A_z(^{95,97}Mo) = 7.34$ mT). Die Spur der drei Werte ergibt den Mittelwert von 4.64 mT, welcher gut mit dem aus dem X-Band-Spektrum bestimmten isotropen Wert von $A_{iso}(^{95,97}Mo) = 4.52$ mT übereinstimmt. Die Wechselwirkungen des Elektrons mit ^{14}N und $^{35,37}Cl$ sind in dem Q-Band-Spektrum aufgrund der Linienbreite nicht aufgelöst.

Die Auswertung der Daten der restlichen $Mo(V)$ -Verbindungen erfolgte analog, wobei für die Verbindung $[Pc^{\#}Mo(NtBu)Cl]$ aufgrund von paramagnetischen Verunreinigungen der Probe im Rahmen dieser Arbeit kein aussagekräftiges Q-Band-Spektrum erhalten werden konnte. Die Ergebnisse der restlichen Verbindungen sind in Tabelle 14 zusammengefasst. Für die Arylimidokomplexe $[Pc^{\#}Mo(NMes)Cl]$ und $[Ppz^{\#}Mo(NMes)Cl]$ konnten die oktaedrische Geometrie sowie die C_{2v} -Symmetrie der Komplexe nachgewiesen werden. Die C_{4v} -Symmetrie der Alkylimidoverbindung $[Ppz^{\#}Mo(NtBu)Cl]$ konnte anhand der g -Werte ($g_x = g_y = g_{\perp} = 1.938$) belegt werden. Dieser Unterschied in der elektronischen Struktur sowie der Molekülsymmetrie der Komplexe könnte auch das unterschiedliche Absorptionsverhalten der Alkyl- und Arylimidokomplexe erklären (Abbildung 49, Seite 90). Dieses Ergebnis könnte durch die theoretische Berechnung der Orbitalenergien bestätigt werden.

Tabelle 14: Auswertung der EPR-Spektren von [Pc[#]Mo(NMes)Cl], [Ppz[#]Mo(NtBu)Cl] und [Ppz[#]Mo(NMes)Cl].

	[Pc [#] Mo(NMes)Cl]	[Ppz [#] Mo(NtBu)Cl]	[Ppz [#] Mo(NMes)Cl]
g _x	1.9864	1.9838	1.9892
g _y	1.9770	1.9838	1.9782
g _z	1.9718	1.9724	1.9713
1/3<g>	1.9786	1.9800	1.9796
g _{iso}	1.9789	1.9801	1.9796
A _x	3.22	3.41	3.22
A _y	3.30	3.31	3.43
A _z	7.34	7.46	7.27
1/3<A>	4.62	4.72	4.64
A _{iso}	4.52	4.66	
ΔB _x	1.76 (+1.16)	1.85 (-0.01)	1.62 (+0.53)
ΔB _y	1.73 (+0.20)	1.78 (+0.14)	1.67 (+0.23)
ΔB _z	1.66 (+0.46)	1.71 (+0.16)	1.42 (+0.55)
1/3<ΔB>	1.72 (2.33)	1.78 (1.88)	1.57 (2.01)

Die Ergebnisse der spektroskopischen Daten konnten durch die Kristallstruktur von [Pc[#]Mo(NMes)Cl] untermauert werden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 56 gezeigt. Die Verbindung kristallisierte bei 4 °C aus einer gesättigten DCM-Lösung in der kubischen Raumgruppe Im $\bar{3}$. In der Elementarzelle sind neben drei Molekülen [Pc[#]Mo(NMes)Cl] auch drei fehlgeordnete Moleküle DCM enthalten. Aufgrund der C_{2v}-Symmetrie von [Pc[#]Mo(NMes)Cl] ist nur ein Viertel des Moleküls in der asymmetrischen Einheit enthalten. Aus diesem Grund ist die Orientierung des Mesitylrests bezüglich des Winkels N4-C17-Mes_{Centroid} zu gleichen Anteilen fehlgeordnet. Das Molybdänatom ist oktaedrisch von den vier N_{iso}-Atome in der äquatorialen Ebene sowie den Imido- und den Chloridoliganden in den axialen Positionen umgeben.


Abbildung 56: Molekülstruktur von [Pc[#]Mo(NMes)Cl]. H-Atome und Fehlordnung des Mesitylrests sind der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet.

Ausgewählte Bindungsparameter von [Pc[#]Mo(NMes)Cl] sind in Tabelle 15 zusammengefasst und den entsprechenden Werten in der Struktur des unsubstituierten Phthalocyanins

[PcMo(NtBu)Cl]^[104] gegenübergestellt. Die Geometrie der beiden Komplexe ist vergleichbar. Der auffälligste Unterschied liegt darin, dass die Mo1-N4-Bindung in [Pc[#]Mo(NMes)Cl] mit 1.720(5) Å gegenüber der Struktur von [PcMo(NtBu)Cl] (1.704(7) Å) verlängert ist. Der Mo-N-Abstand ist zwar deutlich länger als in der Molybdännitridoverbindung [PorMoN] (1.630(4) Å), dennoch ist die Bindung relativ kurz.^[197] Dies zeigt, dass auch die N_{Imido}-Mo-Bindung Dreifachbindungscharakter besitzt. Dies wird auch durch die lineare Anordnung von Mo1-N4-C17 bestätigt. Die Mo1-Cl1-Bindung in [Pc[#]Mo(NMes)Cl] ist mit 2.503(2) Å kürzer als in [PcMo(NtBu)Cl] (2.600(2) Å). Außerdem ist das Zentralatom in [Pc[#]Mo(NMes)Cl] weniger weit aus der Ebene der Isoindolinstickstoffatome heraus versetzt (0.257 Å gegenüber 0.305 Å in [PcMo(NtBu)Cl]).

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für [Pc[#]Mo(NMes)Cl] und [PcMo(NtBu)Cl].^[104]

	[Pc [#] Mo(NMes)Cl]	[PcMo(NtBu)Cl] ^[104]
Mo1-N1	2.054(2)	2.054(3)
Mo1-N4	1.720(5)	1.704(7)
N4-C17	1.398(8)	1.424(15)
Mo1-Cl1	2.503(2)	2.600(2)
N1-Mo1-N4	97.2(1)	98.55(9)
Mo1-N4-C17	180.0(0)	162.9(7)
Cl1-Mo1-N4	180	180
N1-Mo1-N1a	89.4(2)	88.7(1)
N1-Mo1-N1b	165.6(2)	162.9(2)
N4-C17-Mes _{Centroid}	171.1	-
dMo _{out of plane} *	0.257	0.305
∠ _{Isoindolin} *	6.1-14.0	9.5

* dMo_{out of plane}: Abstand des Molybdänatoms von der Ebene der Isoindolinstickstoffatome.

∠_{Isoindolin}: Winkel zwischen den Ebenen zweier benachbarter Isoindolineinheiten.

Der Grund, aus dem die zentralen Molybdänatome aus der N_{Iso}-Ebene in Richtung der axialen Imidoliganden verschoben sind, ist eine Kombination aus sterischen und elektronischen Effekten. Der thermodynamische *Transeffekt* hat zur Folge, dass die *trans*-Anordnung der π -Donorliganden Cl und NR ungünstig ist. Die Mo1-Cl1-Bindungen in [Pc[#]Mo(NMes)Cl] und [PcMo(NtBu)Cl] werden daher geschwächt und sind deutlich länger als in [PorMoCl₂]^[198] (2.347(4) und 2.276(4) Å). Die *t*Bu-Gruppe übt einen +I-Effekt auf das Imidostickstoffatom aus, während die Mes-Gruppe einen –I-Effekt induziert. Daher ist das Imidostickstoffatom im NtBu-Rest elektronenreicher und übt daher einen stärkeren *Transeffekt* aus, was zu der verlängerten Mo1-Cl1-Bindung führt. Der größere sterische Anspruch der *Tert*butylgruppe bewirkt außerdem eine größere Abstoßung zwischen dem Imidoliganden und dem Makrozyklus als im Fall der sterisch weniger anspruchsvollen Mesitylgruppe. Aus diesen Gründen ist die Koordinationssphäre des Molybdänatoms in Abhängigkeit vom axialen Imidoliganden unterschiedlich verzerrt. Dies steht in Einklang mit den Ergebnissen der EPR-Messungen und trägt somit zur Erklärung der beobachteten Unterschiede zwischen den UV/Vis-Spektren der *Tert*butyl- und Mesitylimidokomplexe bei.

Die Anordnung der $[\text{Pc}^{\#}\text{Mo}(\text{NMes})\text{Cl}]$ -Moleküle im Kristallgitter ist in Abbildung 57 gezeigt. Die Makrozyklen sind als Dimere arrangiert, welche orthogonal zu den benachbarten Dimeren angeordnet sind. Die Chloridoliganden befinden sich auf der Innenseite der Dimere. Die Anordnung der Moleküle erinnert an die Struktur von $[\text{Pc}^{\#}\text{TiCl}_2]$, in der ebenfalls Dimere in einer kubischen Struktur angeordnet sind (Abschnitt 2.2.1.2). Im Vergleich zur Struktur von $[\text{PcMo}(\text{NtBu})\text{Cl}]$ werden große Unterschiede deutlich, da die Makrozyklen in $[\text{PcMo}(\text{NtBu})\text{Cl}]$ in parallelen Schichten angeordnet sind.

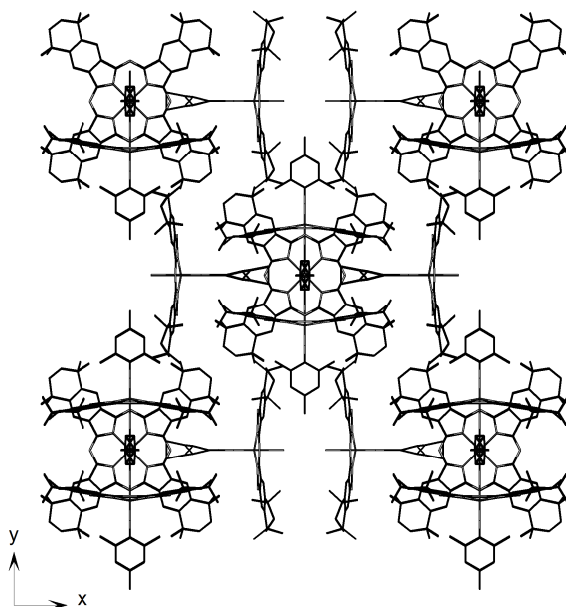


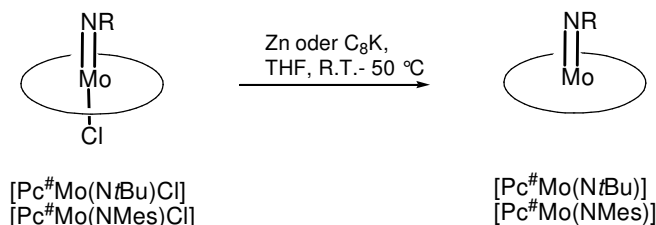
Abbildung 57: Anordnung der $[\text{Pc}^{\#}\text{Mo}(\text{NMes})\text{Cl}]$ -Moleküle im Festkörper. H-Atome und drei fehlgeordnete DCM-Moleküle pro $[\text{Pc}^{\#}\text{Mo}(\text{NMes})\text{Cl}]$ sind der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Beide Orientierungen der fehlgeordneten Mesitylgruppen sind zu je 50% besetzt.

2.2.4.3 Reduktion von Mo(V) -Imidokomplexen

Molybdän(IV)-Imidophthalocyanine des unsubstituierten Liganden konnten durch Oxidation von $[\text{PcMo}\equiv\text{MoPc}]$ erhalten werden. Da die Synthese von Mo(II) -Verbindungen des substituierten Liganden $\text{Pc}^{\#}$ nicht möglich war, konnten auf diesem Weg keine Komplexe des Typs $[\text{Pc}^{\#}\text{Mo}(\text{NR})]$ erhalten werden. Imidokomplexe des fünfwertigen Molybdäns, $[\text{Pc}^{\#}\text{Mo}(\text{NR})\text{Cl}]$ und $[\text{Ppz}^{\#}\text{Mo}(\text{NR})\text{Cl}]$, konnten hingegen erfolgreich dargestellt werden. Es lag daher nahe, dass $[\text{Pc}^{\#}\text{Mo}(\text{NR})]$ durch Reduktion von $[\text{Pc}^{\#}\text{Mo}(\text{NR})\text{Cl}]$ erhalten werden könnte.

Frühere Versuche zur Reduktion von $[\text{PcMo}(\text{NR})\text{Cl}]$ und $[\text{PcW}(\text{NR})\text{Cl}]$ hatten gezeigt, dass heterogene Reduktionsmittel wie Zink und C_8K zur Bildung der diamagnetischen Mo(IV) -Spezies führen können.^[10] Aufgrund der schlechten Löslichkeit der unsubstituierten Phthalocyanine liefen die heterogenen Reaktionen allerdings nicht immer vollständig ab. Die Verwendung des homogenen Reduktionsmittels LiBHET_3 erbrachte keine Verbesserung,

da wegen der Elektrophilie der Lithiumverbindung die Iminbrücke zwischen den Isoindolineinheiten angegriffen werden kann. Durch die Umsetzung der löslichen Verbindungen $[\text{Pc}^\# \text{Mo}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}]$ und $[\text{Pc}^\# \text{Mo}(\text{NMes})\text{Cl}]$ mit Zn und C_8K konnten erfolgreich diamagnetische Produkte erhalten werden (Schema 64).



Schema 64: Reduktion von $[\text{Pc}^\# \text{Mo}(\text{NR})\text{Cl}]$ ($\text{R} = t\text{Bu}, \text{Mes}$) zu Mo(IV)-Verbindungen.

Der Verlauf der Reduktionen konnte mittels UV/Vis-Spektroskopie verfolgt werden. Die Mischungen wurden so lange gerührt, bis die Q-Banden der Edukte bei 738 bzw. 754 nm verschwunden waren. Zur Vervollständigung der Reaktion von $[\text{Pc}^\# \text{Mo}(\text{NMes})\text{Cl}]$ wurde die Mischung auf 50 °C erwärmt. Für beide Edukte, $[\text{Pc}^\# \text{Mo}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}]$ und $[\text{Pc}^\# \text{Mo}(\text{NMes})\text{Cl}]$, wurde eine Verschiebung der Q-Bande auf 720 bzw. 722 nm beobachtet. Dies zeigt, dass der Unterschied zwischen den Absorptionsspektren der Alkyl- und Arylimidospezies nur dann besteht, wenn aufgrund des zweiten Axialliganden ein thermodynamischer *Transeffekt* auftritt (Abbildung 58).

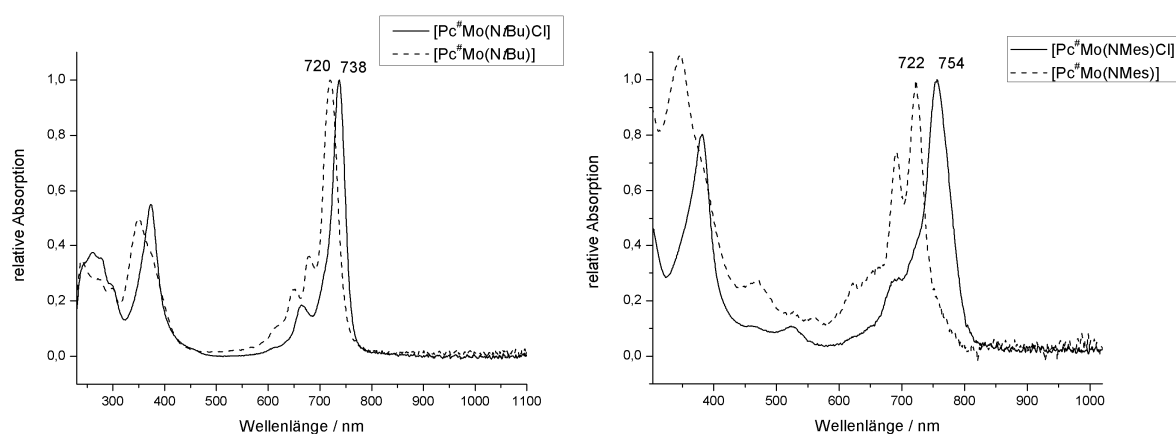
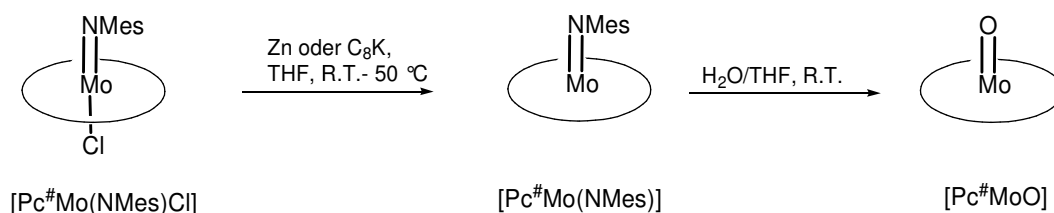


Abbildung 58: UV/Vis-Spektren von Mo(V)- und Mo(IV)-Imidospezies.

$[\text{Pc}^\# \text{Mo}(\text{N}t\text{Bu})]$ und $[\text{Pc}^\# \text{Mo}(\text{NMes})]$ konnten durch APCI-HR-Massenspektrometrie eindeutig nachgewiesen werden. Allerdings wurden in NMR-Spektren der Verbindungen in CDCl_3 außer den Signalen der Mo(IV)-Imidospezies noch weitere Signale beobachtet. Durch eine massenspektrometrische Untersuchung der NMR-Probe konnten $[\text{Pc}^\# \text{MoO}]$ als Nebenprodukt identifiziert werden. Es wird daher deutlich, dass die Mo(IV)-Imidospezies im Vergleich zu den relativ stabilen Mo(V)-Spezies hydrolyselabiler sind. Da $[\text{Pc}^\# \text{MoO}]$ nicht durch Zyklisierung erhalten werden konnte, bietet die Reduktion von $[\text{Pc}^\# \text{Mo}(\text{NR})\text{Cl}]$ und anschließende gezielte Hydrolyse einen alternativen Zugangsweg (Schema 65). Hierzu wurde eine THF-Lösung von $[\text{Pc}^\# \text{Mo}(\text{NMes})]$ mit Wasser versetzt und für 30 Minuten

gerührt. Die vollständige Hydrolyse wurde durch APCI-HRMS und NMR-Spektroskopie belegt.



Schema 65: Darstellung von $[\text{Pc}^\# \text{MoO}]$ durch gezielte Hydrolyse von $[\text{Pc}^\# \text{Mo}(\text{NMes})]$.

Geeignete Einkristalle von $[\text{Pc}^\# \text{MoO}]$ für die Kristallstrukturaufklärung konnten aus einer gesättigten Benzollösung erhalten werden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 59 gezeigt. Die Verbindung kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe $C12/m1$ mit zwei Molekülen pro Elementarzelle. Des Weiteren sind pro Molekül $[\text{Pc}^\# \text{MoO}]$ drei fehlgeordnete Moleküle Benzol in der Struktur vorhanden. Ähnlich wie bei den Strukturen von $[\text{Pc}^\# \text{TiO}]$ ist die Orientierung der $\text{Mo}=\text{O}$ -Gruppe fehlgeordnet, wobei beide Positionen zu je 50% besetzt sind. Das aromatische System ist annähernd planar, wobei eine leichte sattelartige Verzerrung zu beobachten ist.

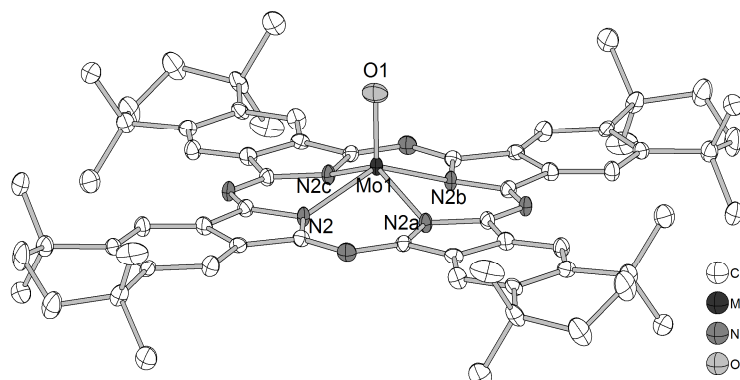


Abbildung 59: Molekülstruktur von $[\text{Pc}^\# \text{MoO}]$. H-Atome sind der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet.

Ausgewählte Strukturparameter von $[\text{Pc}^\# \text{MoO}]$ sind in Tabelle 16 zusammengefasst und denen von $[\text{PcMoO}]$ gegenübergestellt. Während für $[\text{PcMoO}]$ eine kurze Mo1-O1 -Bindung von $1.67(1) \text{ \AA}$ gefunden wurde, ist die Bindung in $[\text{Pc}^\# \text{MoO}]$ mit $\text{Mo1-O1} = 1.734(12) \text{ \AA}$ deutlich länger. Außerdem ist das Molybdänatom in $[\text{Pc}^\# \text{MoO}]$ weiter von der N_{iso} -Ebene entfernt ($d_{\text{Mo}_{\text{out of plane}}} = 0.761 \text{ \AA}$, 0.69 \AA in $[\text{PcMoO}]$). Das aromatische System von $[\text{Pc}^\# \text{MoO}]$ weicht mit $\varphi_{\text{Isoindolin}} = 4.0^\circ$ weniger stark von der Planarität ab als in $[\text{PcMoO}]$.^[199]

Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) für [Pc[#]MoO] und [PcMoO].^[199]

	[Pc [#] MoO]	[PcMoO]
Mo1-O1	1.734(12)	1.67(1)
Mo1-N2	2.121(4)	2.07(1), 2.08(1)
Mo1-N2a	2.105(4)	2.10(1), 2.11(1)
N2-Mo1-O1	110.8(3)	109.8(6), 111.1(6), 108.8(6), 107.7(6)
N2-Mo1-N2a	83.0(2)	83.9(6), 85.3(5), 82.2(5), 83.3(5)
N2-Mo1-N2b	137.78(11)	141.3(6), 141.2(6)
dMo _{out of plane} *	0.761	0.69
∠ _{Isoindolin} *	4.0	2.1-15.3

* dMo_{out of plane}: Abstand des Molybdänatoms von der Ebene der Isoindolinstickstoffatome.

∠_{Isoindolin}: Winkel zwischen den Ebenen zweier benachbarter Isoindolineinheiten.

In Abbildung 60 ist die Anordnung der [Pc[#]MoO]-Moleküle im Kristall dargestellt. Die Makrozyklen sind parallel angeordnet, wobei in Richtung der x-Achse eine säulenartige Struktur ausgebildet wird. Eine parallele Anordnung wurde auch für [PcMoO] gefunden. Die Struktur ist vergleichbar mit denjenigen von [Pc[#]TiO] (Abschnitt 2.2.1.1). Innerhalb einer Säule sind die Makrozyklen 4.556 Å von den benachbarten Molekülen entfernt. Dieser Abstand ist trotz des größeren Zentralmetalls geringer als in [Pc[#]TiO]·3C₆H₆ (4.637), was sich vermutlich auf die geringere Anzahl der zwischen den Makrozyklen vorhandenen Lösungsmittelmoleküle in [Pc[#]MoO]·2C₆H₆ zurückführen lässt.

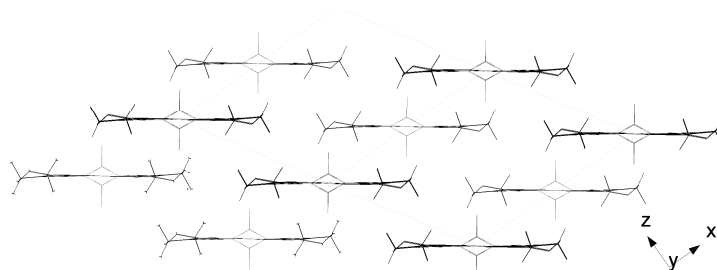


Abbildung 60: Molekulare Packung von [Pc[#]MoO] mit Sicht entlang der N₄-Ebene. Beide Orientierungen der fehlgeordneten Mo=O-Gruppen sind zu 50% besetzt. H-Atome und fehlgeordnete C₆H₆-Moleküle sind der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet.

In Abbildung 61 ist die Anordnung der aromatischen Systeme in der Struktur von [Pc[#]MoO] mit Sicht entlang der Mo=O-Bindung gezeigt. Wie auch in den Strukturen von [Pc[#]TiO] ist keine große Überlappung der π -Systeme zu erkennen. Die sterisch anspruchsvolle Peripherie des Liganden verhindert also auch in diesem Fall eine starke Aggregation der Moleküle. Demnach sind keine guten Halbleitereigenschaften für [Pc[#]MoO] in der gezeigten Kristallform zu erwarten.

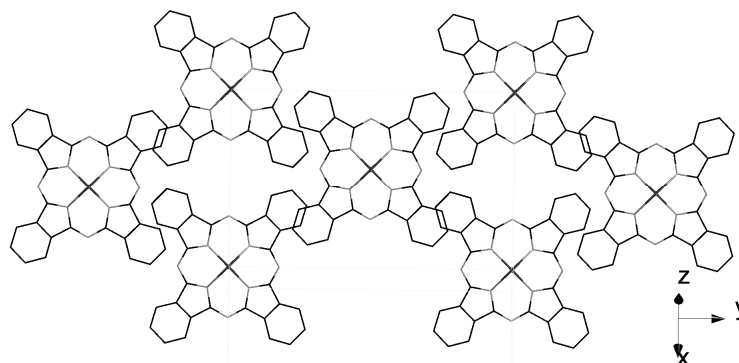


Abbildung 61: Molekulare Packung von $[\text{Pc}^\# \text{MoO}]$ mit Sicht entlang der $\text{Mo}=\text{O}$ -Bindung. Ligandperipherie, H-Atome und fehlgeordnete C_6H_6 -Moleküle sind der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet.

2.2.4.4 Unerwartete Ligandoxidation an $[\text{PcMo}(\text{NtBu})]$

Die Reduktion von $[\text{PcMo}(\text{NtBu})\text{Cl}]$ mit Zink hatte zur Bildung der diamagnetischen Mo(IV) -Spezies geführt.^[10] Nachdem eine THF-Lösung der Substanz für längere Zeit bei Raumtemperatur gelagert worden war, wurden Kristalle gebildet, welche für die Röntgendiffraktometrie geeignet waren. Die Strukturaufklärung ergab, dass es sich nicht um $[\text{PcMo}(\text{NtBu})]$, sondern um ein Produkt handelte, in dem das Zentralmetall sowie der Ligand oxidiert bzw. hydrolysiert wurden. Die Struktur der Verbindung $[\text{Pc}^{0x}\text{MoO}(\text{NtBu})]$ ist in Abbildung 62 gezeigt.

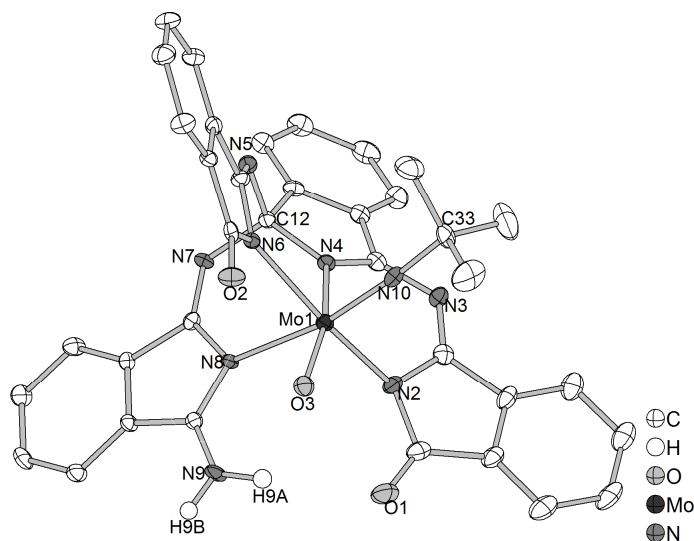


Abbildung 62: Molekülstruktur (links) und Valenzstrichformel (rechts) von $[\text{Pc}^{0x}\text{MoO}(\text{NtBu})]$. H-Atome (außer N-H) sind der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet.

Interessanterweise wurde durch die Hydrolyse nicht der NtBu -Ligand abgespalten. Stattdessen wurde das zentrale Molybdänatom durch Sauerstoff von Mo(IV) zu Mo(VI) oxidiert. Das Zentralmetall ist verzerrt oktaedrisch von dem oxidierten Liganden sowie den Oxido- und Imidogruppen umgeben. Die π -Donorliganden O^{2-} und NtBu^{2-} sind hierbei mit

einem Winkel N10-Mo1-O3 von $104.7(2)^\circ$ *cis*-konfiguriert. Das makrozyklische Pc-System wurde sowohl hydrolysiert als auch oxidiert. Dies führte zur Bildung der Aminfunktion an N9 und der Ketonfunktionen am N2- und N6-Isoindolin. Eine Isoindolineinheit wurde in einer intramolekularen Reaktion umgelagert, wobei das Kohlenstoffatom C12 quartärnisiert wurde und über die N5- und N7-Iminbrücken mit den Isoindolineinheiten der Stickstoffatome N6 und N8 verbunden ist. Formal wurden bei der Reaktion von $[\text{PcMo}(\text{NtBu})]$ zu $[\text{Pc}^{\text{Ox}}\text{MoO}(\text{NtBu})]$ also je ein Molekül O_2 und H_2O aufgenommen. Der neue Ligand Pc^{Ox} besteht aus vier verbrückten Isoindolineinheiten und entspricht einem Ausschnitt aus der Struktur von sogenannten Helmphthalocyaninen, in denen das Phthalocyaningerüst durch eine fünfte Diiminoisoindolineinheit überkappt ist (Abbildung 63). Helmphthalocyanine (HelmPc) wurden erstmalig als Nebenprodukte der Phthalocyaninsynthese beobachtet, können aber als Eisen- und Cobaltkomplexe auch gezielt dargestellt und isoliert werden.^[200]

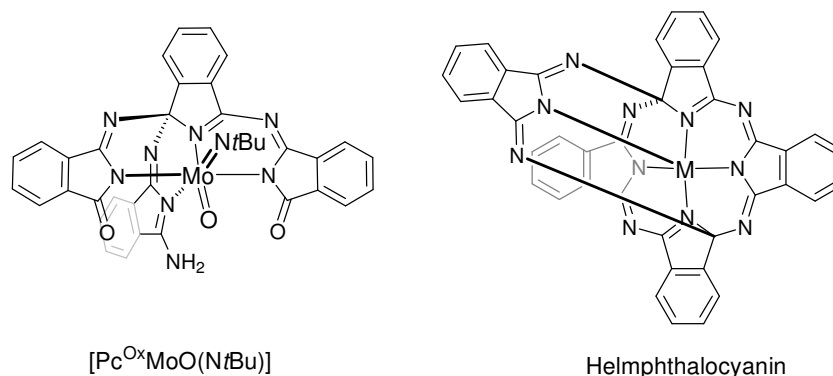


Abbildung 63: Strukturelle Ähnlichkeit zwischen $[\text{Pc}^{\text{Ox}}\text{MoO}(\text{NtBu})]$ und Helmphthalocyaninen.

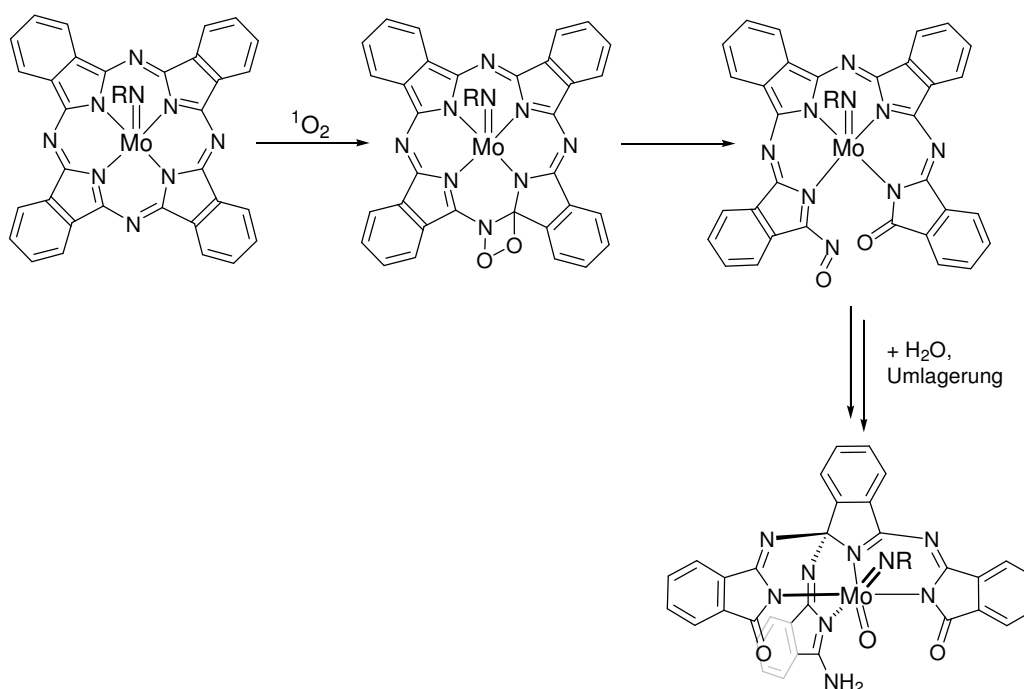
In Tabelle 17 sind ausgewählte Strukturparameter von $[\text{Pc}^{\text{Ox}}\text{MoO}(\text{NtBu})]$ zusammengefasst. Die Mo1-N10-Bindung ($1.743(4) \text{ \AA}$) ist länger als die der Imidogruppe in $[\text{PcMo}(\text{NtBu})\text{Cl}]$ ($1.704(7) \text{ \AA}$). Die Bindungen zwischen dem Molybdänatom und den Isoindolinstickstoffatomen N2, N4, N6 und N8 ($2.148(2)$ - $2.315(5) \text{ \AA}$) sind deutlich länger als die Fe-N_{Iso}-Bindungen in $[\text{HelmPcFe}(\text{MeOH})]$ ($1.870(1)$ - $1.906(1) \text{ \AA}$), was auf das weniger gespannte, offene Ligandsystem in Pc^{Ox} zurückzuführen ist. Da C12 in Folge der Reduktion sp^3 -hybridisiert vorliegt, liegen die Isoindolineinheiten nicht in einer Ebene. Die Abweichung von der Planarität ist für die N2- und N8-Isoindolineinheit am stärksten ($\angle_{\text{N4-N8-Isoindolin}} = 60.0^\circ$). Im gespannten Ligandsystem von $[\text{HelmPcFe}(\text{MeOH})]$ ist der Winkel zwischen der Helm-Isoindolineinheit und den Isoindolineinheiten des Pc-Gerüsts mit 72.5 - 73.7° noch größer. Aufgrund des gespannten vierzahnigen Ligandsystems sowie des sterischen Anspruchs des NtBu-Liganden weichen die Winkel um das Molybdänatom von denen eines idealen Oktaeders ab.

Tabelle 17: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) in der Struktur von [Pc^{0x}MoO(NtBu)].

Mo1-O3	1.725(3)	N5-C12-N7	107.9(3)
Mo1-N10	1.743(4)	Mo1-N10-C33	174.4(3)
Mo1-N2	2.148(4)	N8-Mo1-N10	167.6(2)
Mo1-N4	2.220(3)	N2-Mo1-N6	158.6(1)
Mo1-N6	2.167(4)	N4-Mo1-O3	159.9(2)
Mo1-N8	2.315(3)	N10-Mo1-O3	104.7(2)
∠N4-N2-Isoindolin	26.4	∠N4-N8-Isoindolin	60.0
∠N4-N6-Isoindolin	45.4		

∠_{Isoindolin}: Winkel zwischen den Ebenen zweier Isoindolineinheiten.

Der erste Schritt der Oxidation von [PcMo(NtBu)] zu [Pc^{0x}MoO(NtBu)] ist vermutlich die Addition von Singulett-Sauerstoff an eine Imin-C=N-Bindung. Singulett-Sauerstoff kann durch den Energieübertrag eines durch Licht angeregten [PcMo(NtBu)]-Moleküls aus Triplett-Sauerstoff gebildet werden (Schema 66). Diese Reaktion wurde auch für die Oxidation des Phthalocyaninliganden in [(SO₃H)₄PcRu] unter Lichteinstrahlung vorgeschlagen.^[201] Auf die Spaltung der *meso*-Brücke folgen ein intramolekularer nukleophiler Angriff des C12-Kohlenstoffatoms sowie die hydrolytische Spaltung einer weiteren *meso*-Brücke. Weitere Schritte der Reaktion sind die Oxidation von Mo(IV) zu Mo(VI) sowie die Reduktion der NO-Funktion. Aus der Molekülstruktur von [Pc^{0x}MoO(NtBu)] kann nicht geschlossen werden, ob durch den Angriff des C12-Kohlenstoffatoms die C12-N5-Bindung oder die C12-N7-Bindung aufgebaut wurde. Daher lässt sich der weitere Reaktionsverlauf nicht allein auf Basis der Struktur rekonstruieren.


Schema 66: Oxidation von [PcMo(NtBu)] durch Singulett-Sauerstoff.

Abschließend lässt sich sagen, dass erfolgreiche Synthesestrategien für Molybdänimidophthalocyanine und -pyrazinoporphyrazine entwickelt werden konnten. Für Verbindungen mit den Liganden Pc und Pc[#] konnten sowohl Mo(IV)- als auch Mo(V)-Komplexe dargestellt werden. In zukünftigen Experimenten könnte untersucht werden, ob sich die Strategie der Reduktion von Mo(V)-Verbindungen auch zur Darstellung von Verbindungen des Typs [Ppz[#]Mo(NR)] anwenden lässt. Die Synthese der höheren Homologen von [PcMoO] stellt weiterhin eine Herausforderung dar. Die Chalcogenidoverbindungen [PcMoS] und [PcMoSe] sowie die entsprechenden löslichen Komplexe sind aufgrund der Analogie zu den Titanverbindungen interessante Zielverbindungen (Abschnitt 2.2.1.8). Des Weiteren sollte versucht werden, die erfolgreiche Synthesestrategien für Molybdänverbindungen auf Wolfram- und Rheniumverbindungen zu übertragen.

2.3 Symmetrische und unsymmetrische Liganden und Zinkkomplexe^{iv}

Phthalocyanine und analoge Pyrazinoporphyrazine unterscheiden sich im Allgemeinen dadurch, dass die Absorptionen der Q-Banden in den elektronenärmeren Ppz-Verbindungen um etwa 50 nm hypsochrom verschoben sind.^[42] Stellt man Hybridporphyrazine aus Phthalonitrilen und Pyrazindinitrilen her, liegen die Q-Banden zwischen denen der reinen Pc- und Ppz-Verbindungen.^[58] Durch die Variation der Anzahl an Pyrazineinheiten ist es daher möglich, die Lage des Absorptionsmaximums gezielt einzustellen. Um diesen Effekt für Hybridporphyrazine aus PN[#] und PpzDN[#] zu untersuchen, sollten die Eigenschaften der einheitlichen Liganden Pc[#]H₂ und Ppz[#]H₂ mit denen der Verbindungen Q[#]₁T[#]₃PzH₂, Q[#]₂T[#]₂PzH₂ und Q[#]₃T[#]₁PzH₂ verglichen werden (Abbildung 64). Die Bezeichnung Q[#]_nT[#]_mPzH₂ setzt sich hierbei aus der Anzahl **n** der substituierten Tetrahydroquinoxalineinheiten Q[#] sowie der Anzahl **m** der substituierten Tetralineinheiten T[#] zusammen. Außerdem sollten die Zinkkomplexe aller Liganden hergestellt und untersucht werden. Die Fluoreszenzeigenschaften der in diesem Abschnitt diskutierten Verbindungen werden separat in Abschnitt 2.4 behandelt.

^{iv} Als symmetrisch werden in diesem Abschnitt D_{2h}- und D_{4h}-symmetrische Verbindungen der einheitlichen Liganden bezeichnet. Verbindungen mit einem geringeren Grad der Symmetrie werden als unsymmetrisch bezeichnet.

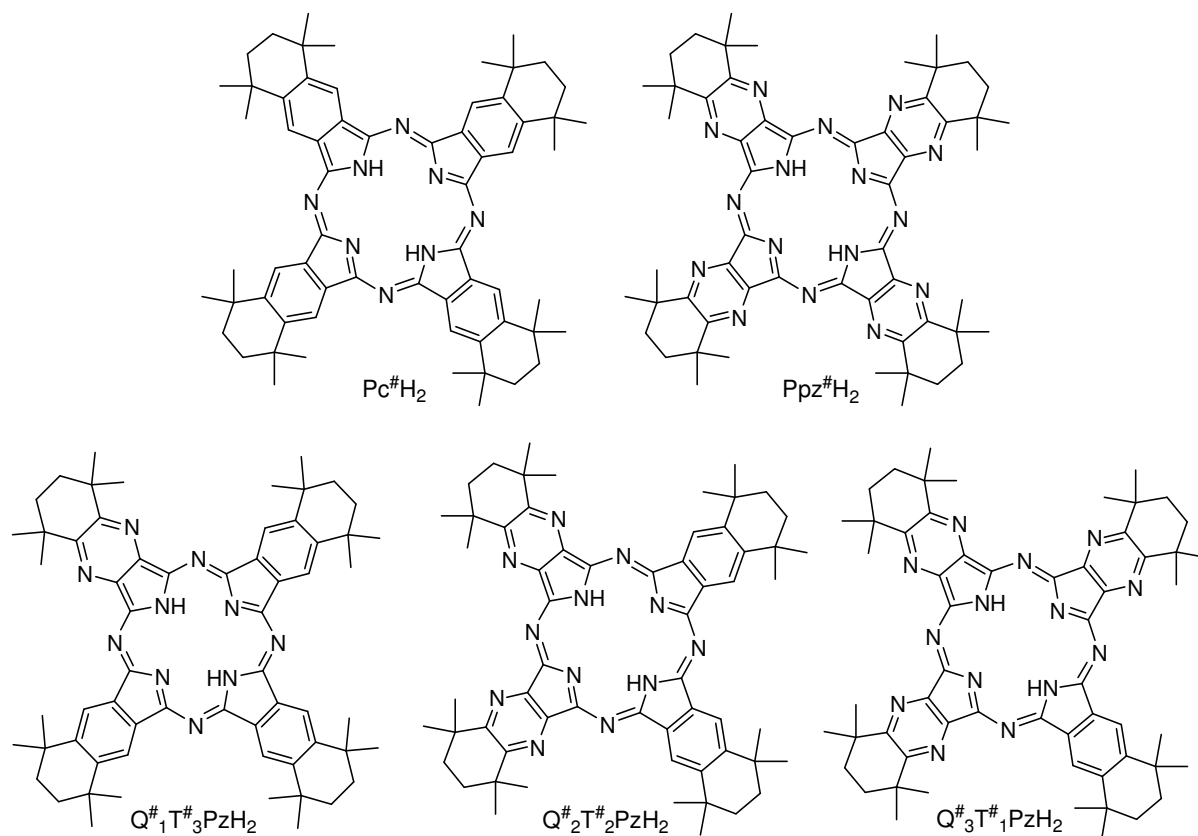
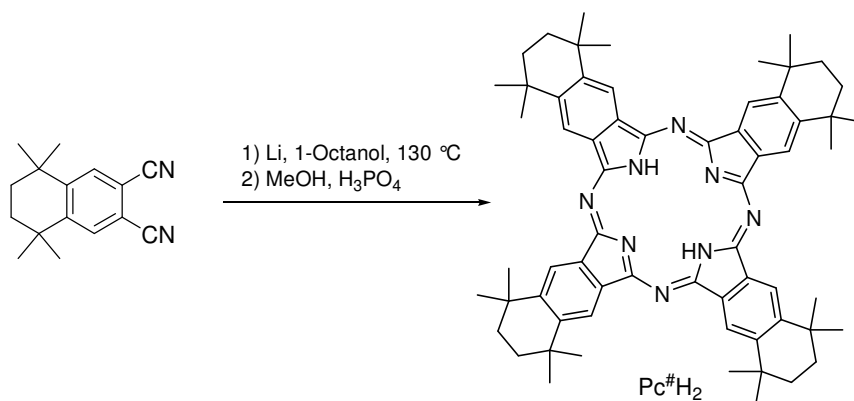


Abbildung 64: Strukturen der einheitlichen Porphyrazine $Pc^{\#}H_2$ und $Ppz^{\#}H_2$ sowie der Hybridporphyrazine Verbindungen $Q^{\#}_1T^{\#}_3PzH_2$, $Q^{\#}_2T^{\#}_2PzH_2$ und $Q^{\#}_3T^{\#}_1PzH_2$ (Q[#]: substituierte Tetrahydroquinoxalineinheit, T[#]: substituierte Tetralineinheit).

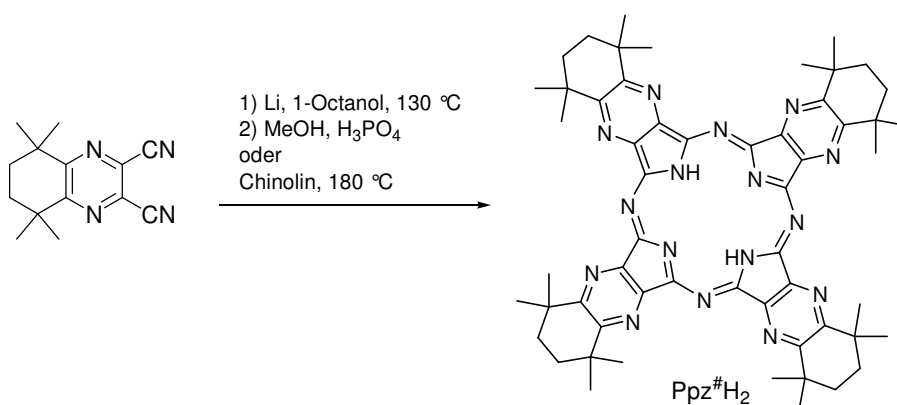
2.3.1 Synthese, Eigenschaften und Struktur von $Pc^{\#}H_2$ und $Ppz^{\#}H_2$

Der protonierte Ligand $Pc^{\#}H_2$ wurde erstmalig von MIKHALENKO *et al.* durch Umsetzung von $PN^{\#}$ mit Natriumpentanolat in 1-Pentanol bei 130 °C und anschließende Protolyse hergestellt.^[1] Die analoge Umsetzung von $PN^{\#}$ mit Lithiumoctanolat in 1-Octanol bei 130 °C führte ebenfalls zur gewünschten Zyklisierung (Schema 67). Zur vollständigen Protolyse wurde das Produkt mit phosphorsaurem Methanol versetzt, wobei das schwerlösliche Li_3PO_4 ausgefällt wurde. Nach der Aufreinigung durch Extraktion konnte $Pc^{\#}H_2$ in einer Ausbeute von 73% als türkisfarbener Feststoff erhalten werden.



Schema 67: Darstellung von Pc[#]H₂.

Analog zur Darstellung von Pc[#]H₂ konnte Ppz[#]H₂ durch Umsetzung von PyzDN[#] mit Lithiumoctanolat in 1-Octanol in einer Ausbeute von 24% erhalten werden (Schema 68). Das elektronenarme PyzDN[#] konnte auch in Abwesenheit eines Templatmetalls durch Erhitzen auf 180 °C in Chinolin zum Pyrazinoporphyrazin umgesetzt werden. Allerdings wurde bei dieser Reaktionsführung nur eine Ausbeute von 10% erzielt.



Schema 68: Darstellung von Ppz[#]H₂.

Die Verbindungen Pc[#]H₂ und Ppz[#]H₂ sind in mäßig polaren organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, DCM oder THF gut löslich, sodass gut aufgelöste NMR-Spektren erhalten werden konnten. Das ¹H-NMR-Spektrum von Pc[#]H₂ ist in Abbildung 65 gezeigt. Die Signale der Phthalocyaninprotonen wurden tieffeldverschoben bei 9.48 ppm beobachtet. Die Resonanzen der Methylen- und Methylprotonen erscheinen für Pc[#]H₂ und Ppz[#]H₂ im Bereich von 2.22-1.81 ppm. Aufgrund der D_{2h}-Symmetrie der Verbindungen wird jeweils nur ein Singulett mit einem Integral von 48H für die Methylgruppen beobachtet. Die Signale der NH-Protonen erscheinen aufgrund des starken Ringstroms in den aromatischen Systemen hochfeldverschoben bei -0.03 bzw. -1.06 ppm.

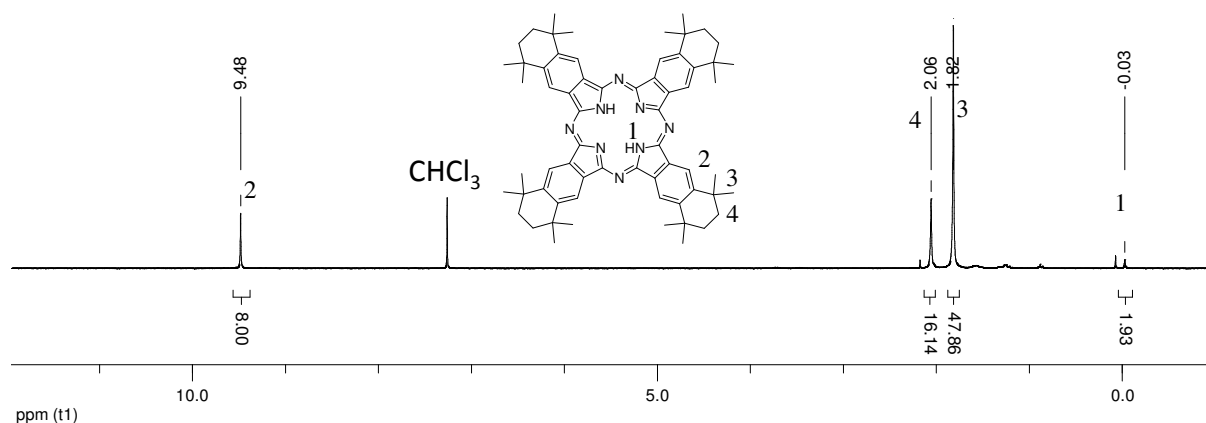


Abbildung 65: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Pc}^\#\text{H}_2$ (CDCl_3 , 300 MHz).

In Abbildung 66 sind die UV/Vis-Spektren von $\text{Pc}^\#\text{H}_2$ und $\text{Ppz}^\#\text{H}_2$ dargestellt. In beiden Fällen wurde die für D_{2h} -symmetrische Komplexe charakteristische gespaltene Q-Bande beobachtet. Das Absorptionsmaximum der elektronenärmeren Verbindung $\text{Ppz}^\#\text{H}_2$ ist gegenüber $\text{Pc}^\#\text{H}_2$ um 55 nm hypsochrom verschoben.

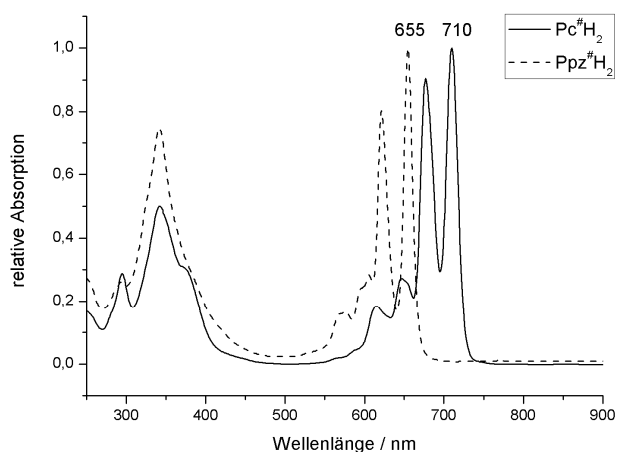


Abbildung 66: UV/Vis-Spektren von $\text{Pc}^\#\text{H}_2$ und $\text{Ppz}^\#\text{H}_2$.

2.3.1.1 Kristallstruktur von $\text{Pc}^\#\text{H}_2$

Von $\text{Pc}^\#\text{H}_2$ konnten aus einer Toluollösung durch Überschichten mit Pentan bei Raumtemperatur geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie erhalten werden.^[156] Die Verbindung kristallisierte in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ mit drei Molekülen pro Elementarzelle. Außerdem sind pro Elementarzelle ein fehlgeordnetes Molekül Pentan sowie sechs fehlgeordnete Moleküle Toluol enthalten. Aufgrund der D_{2h} -Symmetrie ist nur die Hälfte des $\text{Pc}^\#\text{H}_2$ -Moleküls in der asymmetrischen Einheit enthalten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 67 gezeigt.

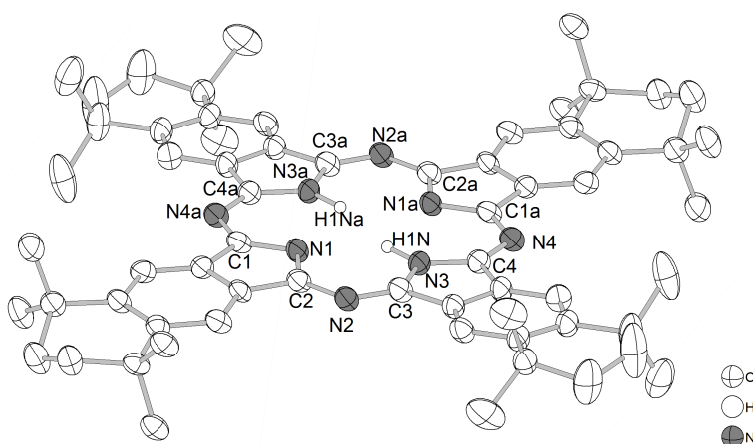


Abbildung 67: Molekülstruktur von $\text{Pc}^{\#}\text{H}_2$. H-Atome (außer NH) sind der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet.

Ausgewählte Strukturparameter von $\text{Pc}^{\#}\text{H}_2$ sind in Tabelle 18 zusammengefasst. Das aromatische System ist annähernd planar, was sich in dem relativ kleinen Winkel von $\angle_{\text{Isoindolin}} = 2.4^\circ$ widerspiegelt. Die C-C- und C-N-Bindungslängen und -winkel des aromatischen Systems liegen im üblichen Bereich für sp^2 -hybridisierte Kohlenstoff- und Stickstoffatome. Es treten keine signifikanten Unterschiede zu den Strukturen der verschiedenen PcH_2 -Polymorphe auf.^[202-204] Aufgrund von intramolekularen Wasserstoffbrücken liegt H1N nicht auf der N3-N3a-Achse, sondern ist in Richtung von N1 orientiert. Der Abstand von $\text{N1-H1N} = 2.07(6) \text{ \AA}$ ist geringer als die Summe der VAN DER WAALS-Radien und entspricht einer Wasserstoffbrückenbindung.

Tabelle 18: Ausgewählte Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$) in der Struktur von $\text{Pc}^{\#}\text{H}_2$.

C1-N1	1.369(6)	N4-C1a	1.347(6)
N3-H1N	0.95(5)	N2-C3	1.320(6)
N1-H1N	2.07(6)	C3-N3	1.392(7)
N1-C2	1.383(6)	N3-C4	1.353(6)
C4-N4	1.326(6)	C3-N3-H1N	112(4)
C2-N2	1.339(6)	C4-N3-H1N	136(4)
$\angle_{\text{Isoindolin}}^*$	2.4		

$\angle_{\text{Isoindolin}}$: Winkel zwischen den Ebenen zweier benachbarter Isoindolineinheiten.

In Abbildung 68 ist die Anordnung der $\text{Pc}^{\#}\text{H}_2$ -Moleküle im Kristallgitter gezeigt. Die N_{Iso} -Ebenen der Moleküle sind mit einem Winkel von 88.3° nahezu orthogonal zu den Nachbarmolekülen angeordnet. Dies erinnert an die Anordnungen der $[\text{Pc}^{\#}\text{TiCl}_2]$ - und $[\text{Pc}^{\#}\text{Mo}(\text{NMes})\text{Cl}]$ -Moleküle im Festkörper (Abschnitte 2.2.1.2 und 2.2.4.2). Allerdings sind die planaren $\text{Pc}^{\#}\text{H}_2$ -Moleküle nicht in Dimeren arrangiert wie die schalenartig verzerrten $[\text{Pc}^{\#}\text{TiCl}_2]$ - und $[\text{Pc}^{\#}\text{Mo}(\text{NMes})\text{Cl}]$ -Moleküle. Die Kristallstruktur von $\text{Pc}^{\#}\text{H}_2$ unterscheidet sich damit deutlich von den Strukturen, die für unsubstituiertes PcH_2 bekannt sind.^[202-205] In diesen Strukturen sind die Moleküle im Fischgräten-Typ (*herringbone*-Struktur) oder schichtartig angeordnet.

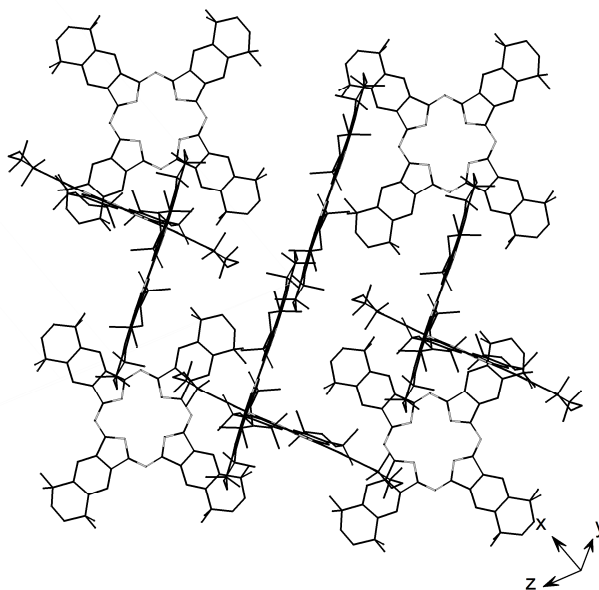
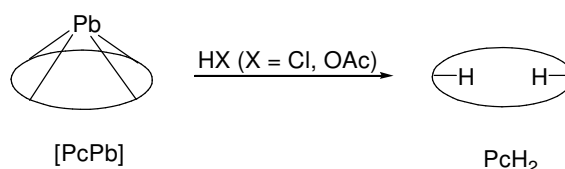


Abbildung 68: Anordnung der $\text{Pc}^\#\text{H}_2$ -Moleküle im Kristallgitter. H-Atome und Solvensmoleküle sind der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet.

2.3.1.2 Alternative Methode zur Darstellung von $\text{Pc}^\#\text{H}_2$

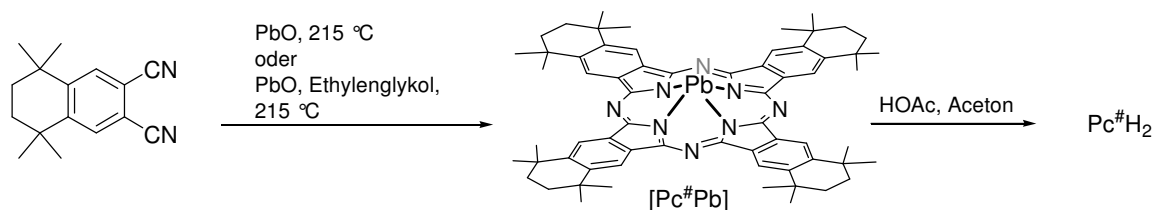
Bei der Synthese von $\text{Pc}^\#\text{H}_2$ durch Umsetzung von $\text{PN}^\#$ mit Lithiumoctanolat in 1-Octanol wurde zunächst ein Gemisch aus $\text{Pc}^\#\text{H}_2$, $\text{Pc}^\#\text{LiH}$ und $\text{Pc}^\#\text{Li}_2$ gebildet. Die Behandlung dieser Mischung mit Methanol führte hierbei nicht zur vollständigen Protolyse der Lithiumverbindungen. Durch die Koordination von 1-Octanol an den verbliebenen Lithiumkationen war es in der Folge nicht möglich, das Lösungsmittel am Feinvakuum vollständig zu entfernen. Die Darstellung von analytisch reinem $\text{Pc}^\#\text{H}_2$ über diese Synthesestrategie gelang erst, als zur vollständigen Protolyse ein Gemisch aus Methanol und Phosphorsäure eingesetzt wurde. Die Bildung von Li_3PO_4 war hierbei die Triebkraft zur vollständigen Umsetzung von $\text{Pc}^\#\text{LiH}$ und $\text{Pc}^\#\text{Li}_2$ zum protonierten Liganden.

Es wurden auch andere Methoden zur Darstellung von $\text{Pc}^\#\text{H}_2$ getestet, bei denen auf den Einsatz von Lithiumalkoholaten verzichtet werden kann. Es ist bekannt, dass Bleiphthalocyanine durch Umsetzung mit Säuren zum protonierten Liganden umgesetzt werden können.^[79] Die Labilität der Bleikomplexe begründet sich in der nicht planaren Struktur der Makrozyklen. Aufgrund des Ionenradius von Pb(II) von $r = 1.32 \text{ \AA}$ (vgl. Ti(IV) : $r = 0.61 \text{ \AA}$)^[128] sitzt das Bleiatom in Phthalocyaninkomplexen nicht in der N_{iso} -Ebene, sondern mit $d_{\text{out of plane}} = 1.28 \text{ \AA}$ deutlich oberhalb davon^[206] und kann leicht nukleophil angegriffen werden (Schema 69).^[207] Die aromatischen Systeme werden daraufhin stark schalenförmig verzerrt. $[\text{PcPb}]$ ist daher wie Komplexe mit einem Axialliganden C_{4v} -symmetrisch.



Schema 69: Protolyse von $[\text{PcPb}]$ zu PcH_2 .

Zur Darstellung von $[\text{Pc}^\# \text{Pb}]$ wurde $\text{DN}^\#$ bei 215 °C mit Blei(II)-Oxid umgesetzt (Schema 70). Die Reaktion konnte in Ethylenglykol oder ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. In beiden Fällen wurde $[\text{Pc}^\# \text{Pb}]$ als grünes Pulver erhalten, wobei die Ausbeute der Schmelzreaktion mit 22 % höher war als für die Reaktion in Ethylenglykol (15 %).



Schema 70: Darstellung von $[\text{Pc}^\# \text{Pb}]$.

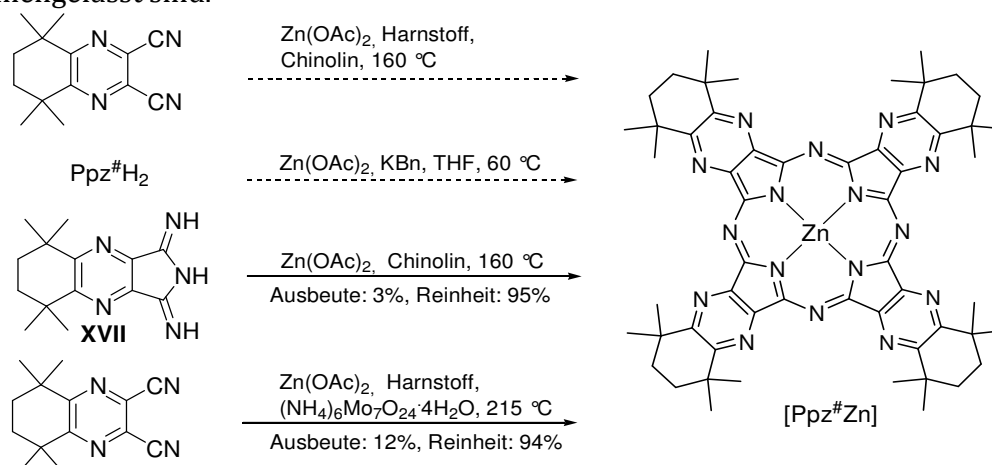
Im ^1H -NMR-Spektrum des C_{4v} -symmetrischen $[\text{Pc}^\# \text{Pb}]$ wurden die Resonanzen der Phthalocyaninprotonen bei 9.42 ppm beobachtet. Die Methylgruppen zeigten zwei Singulets mit Integralen von je 24H. Das Spektrum ist somit vergleichbar mit denen von $[\text{Pc}^\# \text{TiO}]$ und anderen C_{4v} -symmetrischen $\text{Pc}^\#$ -Verbindungen. Die Q-Bande im UV/Vis-Spektrum von $[\text{Pc}^\# \text{Pb}]$ liegt bei 735 nm und ist im Vergleich zu $[\text{Pc}^\# \text{TiO}]$ bathochrom verschoben. Dies ist auf die starke Verzerrung des aromatischen Systems zurückzuführen.

Durch Umsetzung von $[\text{Pc}^\# \text{Pb}]$ mit Essigsäure in Aceton konnte $\text{Pc}^\# \text{H}_2$ erhalten werden (Schema 70). Bei der Reaktion erfolgte ein Farbwechsel von hellgrün zu türkisfarben. Die analytischen Daten des Produkts stimmten mit denen des durch Umsetzung von $\text{PN}^\#$ mit Lithiumoctanolat gewonnenen $\text{Pc}^\# \text{H}_2$ überein. Durch Protolyse von $[\text{Pc}^\# \text{Pb}]$ kann der protonierte Ligand somit erfolgreich dargestellt werden. Aufgrund der geringeren Ausbeute der Zyklisierung von $\text{PN}^\#$ mit PbO ist die Umsetzung von $\text{PN}^\#$ mit Lithiumoctanolat allerdings zu bevorzugen.

2.3.2 $[\text{Pc}^\# \text{Zn}]$ und $[\text{Ppz}^\# \text{Zn}]$

$[\text{Pc}^\# \text{Zn}]$ wurde erstmalig von MIKHALENKO *et al.* durch Umsetzung von $\text{PN}^\#$ mit Zinkacetat und Harnstoff bei 160 °C in Chinolin dargestellt.^[1] Allerdings wurde die Verbindung nicht NMR-spektroskopisch charakterisiert. $[\text{Ppz}^\# \text{Zn}]$ konnte durch die analoge Umsetzung von $\text{PyzDN}^\#$ erhalten werden, wobei auf diese Weise kein analytisch reines Produkt isoliert werden konnte. Die Massenanteile von C, H und N waren laut der Elementaranalyse deutlich zu niedrig, was auf salzartige Verunreinigungen hindeutet. Durch Extraktion des Produkts mit Säuren, Laugen und organischen Lösungsmitteln konnte keine Verbesserung erzielt

werden. Daher wurden weitere Darstellungsmethoden getestet, welche in Schema 71 zusammengefasst sind.



Schema 71: Darstellung von $[\text{Ppz}^{\#}\text{Zn}]$. Die gestrichelten Pfeile symbolisieren Reaktionen, durch die kein analytisch reines Produkt erhalten werden konnte.

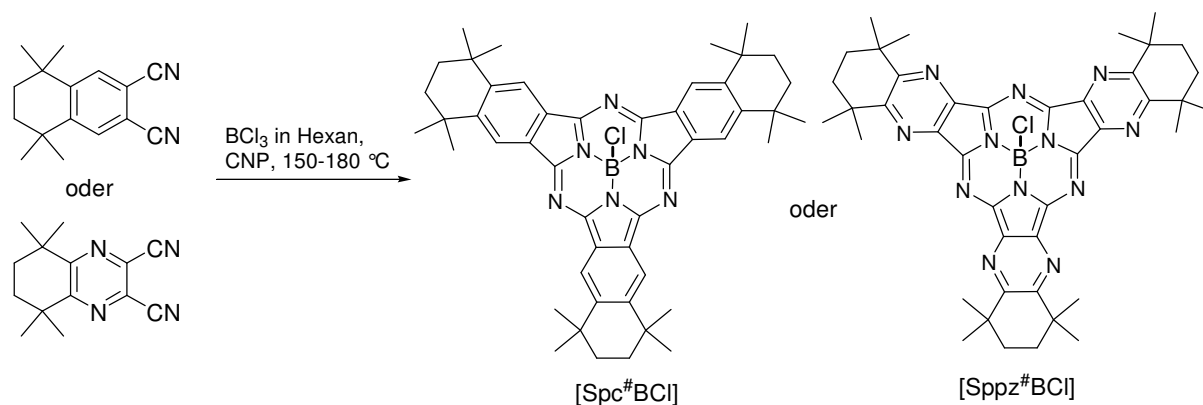
Nach der Umsetzung von $\text{Ppz}^{\#}\text{H}_2$ mit KBN und Zinkacetat war $[\text{Ppz}^{\#}\text{Zn}]$ laut APCI-HRMS und UV/Vis-Spektroskopie das einzige Produkt. Allerdings wurden in der Elementaranalyse große Abweichungen von den theoretischen Werten ermittelt. Daher wurde Diiminopyrrolopyrazin **XVII** mit Zinkacetat bei 160 °C in Chinolin umgesetzt. $[\text{Ppz}^{\#}\text{Zn}]$ wurde in einer Reinheit von 95% erhalten, wobei eine Ausbeute von 3% erzielt wurde. Die Umsetzung von $\text{PzDN}^{\#}$ mit Zinkacetat, Harnstoff und Ammoniumheptamolybdat in der Schmelze lieferte $[\text{Ppz}^{\#}\text{Zn}]$ in einer Reinheit von 94%, während die Ausbeute 12% betrug. Da hierbei kein hochsiedendes Lösungsmittel verwendet wurde, konnte die Isolation des Produkts aus der Reaktionsmischung sehr einfach durchgeführt werden. Daher ist die Darstellung von $[\text{Ppz}^{\#}\text{Zn}]$ mittels Schmelzreaktion trotz der relativ geringen Ausbeute eine nützliche Methode.

Im ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Pc}^{\#}\text{Zn}]$ wurden die Resonanzen der Phthalocyaninprotonen bei 9.36 ppm beobachtet. Die Signale der Methyl- und Methylenprotonen in $[\text{Pc}^{\#}\text{Zn}]$ und $[\text{Ppz}^{\#}\text{Zn}]$ liegen im Bereich von 2.04-1.48 ppm. Die Methylprotonen der D_{4h} -symmetrischen Verbindungen zeigen wie für die protonierten Liganden $\text{Pc}^{\#}\text{H}_2$ und $\text{Ppz}^{\#}\text{H}_2$ nur ein Singulett. Die Q-Banden in den UV/Vis-Spektren von $[\text{Pc}^{\#}\text{Zn}]$ und $[\text{Ppz}^{\#}\text{Zn}]$ liegen bei 692 bzw. 638 ppm.

2.3.3 Borsubphthalocyanine und Borsubpyrazinoporphyrazine

Eine Methode zur Darstellung von Hybridporphyrainen ist die statistische Cozyklisierung von unterschiedlichen Dinitrilen. Hybride, in denen zwei unterschiedliche Isoindolineinheiten im Verhältnis 3:1 vorhanden sind, können allerdings auch gezielt durch die Umsetzung von Subphthalocyaninen und Subporphyrainen mit Diiminoisoindolinen erhalten werden. Daher sollten die Verbindungen $[\text{Sp}^{\#}\text{BCl}]$ sowie $[\text{Sp}^{\#}\text{Pz}^{\#}\text{BCl}]$ dargestellt werden, um selektiv zu $\text{Q}^{\#}_1\text{T}^{\#}_3\text{PzH}_2$ und $\text{Q}^{\#}_3\text{T}^{\#}_1\text{PzH}_2$ umgesetzt werden zu können.

[Spc[#]BCl] und [Sppz[#]BCl] konnten durch Umsetzung der Dinitrile PN[#] und Pz[#]DN[#] mit BCl₃ in CNP erhalten werden (Schema 72). Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wurden beide Substanzen als rote Pulver isoliert, welche in Lösung gelb bzw. orangefarben fluoreszieren. Während [Sppz[#]BCl] in einer Ausbeute von 37% erhalten werden konnte, wurde [Spc[#]BCl] nur zu 5% isoliert. Eine Optimierung der Reaktionsbedingungen ist hier weiterhin erforderlich.



Schema 72: Darstellung von [Spc[#]BCl] und [Sppz[#]BCl].

In Abbildung 69 sind die UV/Vis-Spektren von [Spc[#]BCl] und [Sppz[#]BCl] gezeigt. Die Formen der Q- und B-Banden erinnern an Porphyrzinkkomplexe, allerdings ist die Lage der Maxima der Q-Banden aufgrund des kleineren, nicht planaren π -Systems in den Subporphyrzinen hypsochrom verschoben. Die Maxima liegen bei 582 nm für [Spc[#]BCl] und 534 nm für [Sppz[#]BCl].

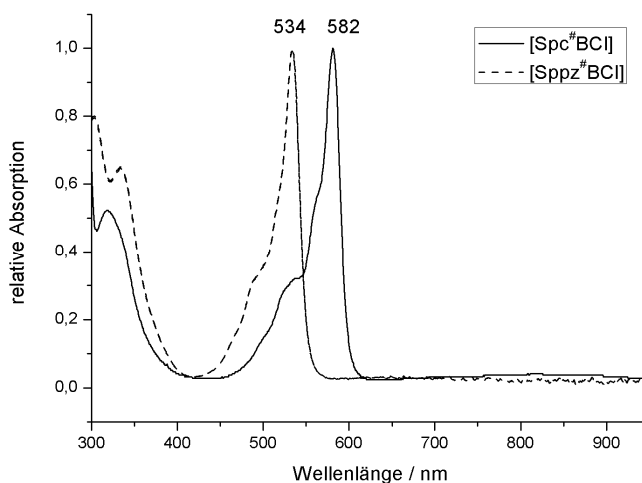


Abbildung 69: UV/Vis-Spektren von [Spc[#]BCl] und [Sppz[#]BCl].

Die ¹H-NMR-Spektren von [Spc[#]BCl] und [Sppz[#]BCl] sind in Abbildung 70 gezeigt. Die Signale der aromatischen Protonen von [Spc[#]BCl] wurden bei 8.89 ppm beobachtet und sind somit weniger weit tieffeldverschoben als in Phthalocyaninen. Für beide C_{3v}-symmetrischen Verbindungen wurden zwei Singulets für die Methylgruppen beobachtet. Die Differenz der

Verschiebungen ist hierbei größer als für die C_{4v} -symmetrischen Titanylverbindungen $[Pc^{\#}TiO]$ und $[Ppz^{\#}TiO]$. So beträgt der Abstand Δ zwischen den zwei Singulets in $[Pc^{\#}TiO]$ 0.03 ppm, während für $[Spc^{\#}BCl]$ Δ mit 0.33 ppm mehr als zehn Mal so groß ist. Ein ähnlicher Effekt wurde für die analogen Pyrazinoporphyrazinverbindungen $[Ppz^{\#}TiO]$ ($\Delta = 0.10$ ppm) und $[Sppz^{\#}BCl]$ ($\Delta = 0.23$ ppm) beobachtet. Für die Methylengruppen werden in beiden Subporphyrzinen keine Singulets, sondern Multipletts beobachtet. Dies stellt einen weiteren deutlichen Unterschied zu den Spektren der annähernd planaren Porphyrazinverbindungen dar.

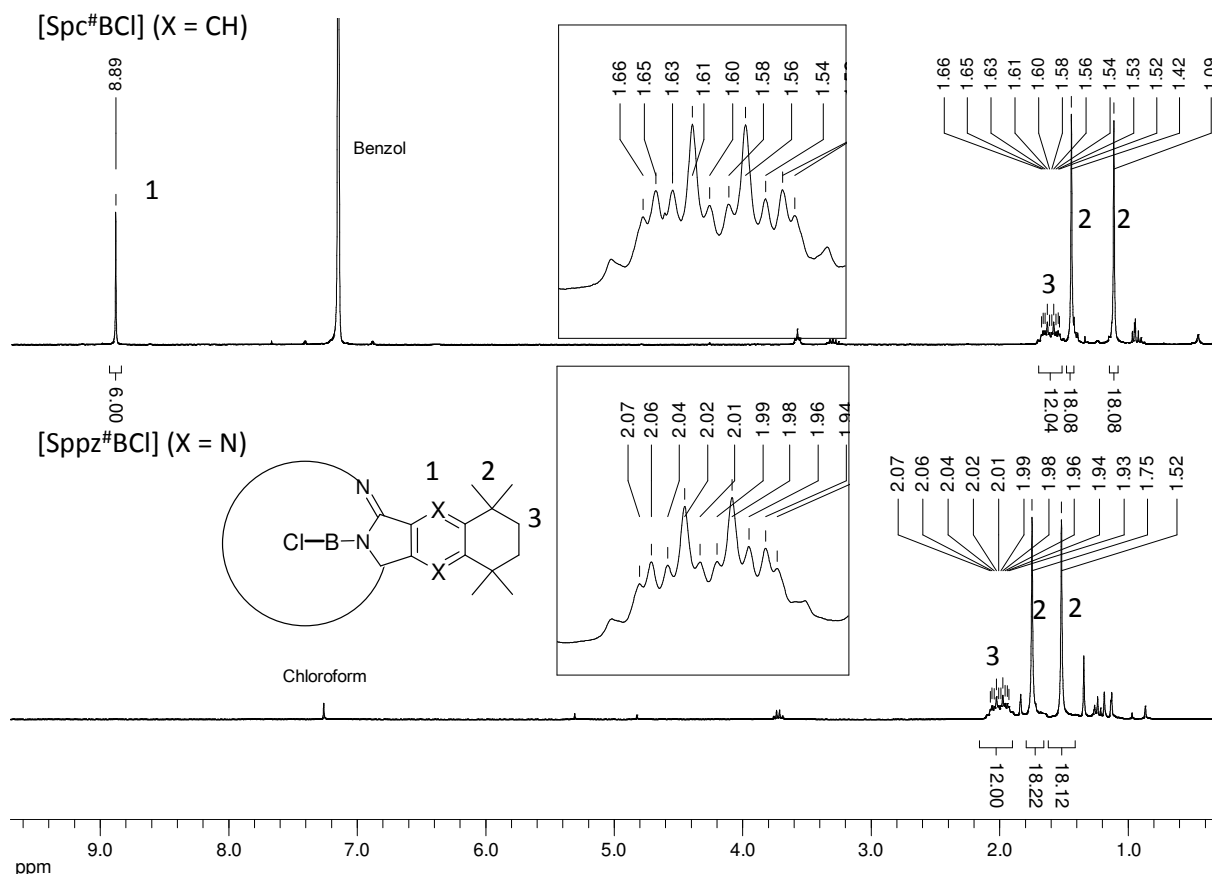


Abbildung 70: 1H -NMR-Spektren von $[Spc^{\#}BCl]$ in C_6D_6 und $[Sppz^{\#}BCl]$ in $CDCl_3$ (300 MHz).

Um die Unterschiede zwischen den 1H -NMR-Spektren der Porphyrazine und Subporphyrzine verstehen zu können, muss man die räumliche Struktur der Komplexe berücksichtigen (Abbildung 71). Im Gegensatz zu den annähernd planaren Porphyrzinen sind die aromatischen Systeme von Subporphyrzinen kegelförmig verzerrt, sodass das zentrale Boratom tetraedrisch von den drei N_{iso} -Atomen und dem axialen Chloratom umgeben ist. Da in $[Spc^{\#}BCl]$ und $[Sppz^{\#}BCl]$ die Hälfte der Methyl- und Methylenprotonen auf der Innenseite, die andere Hälfte auf der Außenseite des Kegels lokalisiert sind, befinden sich diese Protonen in deutlich unterschiedlichen magnetischen Umgebungen. Da außerdem die anellierten Cyclohexenringe in einer Halbsesselkonformation vorliegen, sind die Methylenprotonen in den axialen und äquatorialen Positionen nicht mehr äquivalent. Die

vier unterscheidbaren Protonen ($H_{ax,innen}$, $H_{ax,außen}$, $H_{äq,innen}$ und $H_{äq,außen}$) koppeln daher miteinander, was das für die Methylengruppen beobachtete Multipllett erklärt.

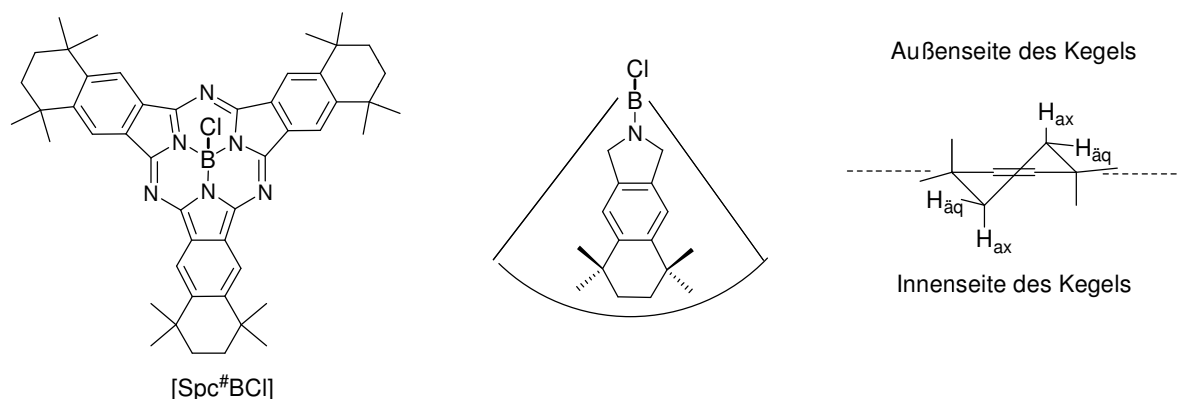


Abbildung 71: Räumliche Struktur von [Spc#BCl]. Links: Valenzstrichdarstellung. Mitte: Seitenansicht der kegelförmigen Struktur, vereinfachte Darstellung. Rechts: Struktur des anellierten Cyclohexenrings, Sicht entlang der Doppelbindung.

Die Struktur von [Sppz#BCl] konnte durch Röntgendiffraktometrie belegt werden. Die Verbindung kristallisierte aus einer gesättigten Toluollösung in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. In der Elementarzelle waren je vier Moleküle [Sppz#BCl] und Toluol enthalten. Aufgrund der geringen Qualität der Kristalle konnten mit $R_1 = 0.17$ und $wR_2 = 0.41$ nur relativ schlechte Werte erreicht werden. Die Bindungslängen und -winkel sind daher stark fehlerbelastet. Da die erhaltene Kristallstruktur jedoch die erste bekannte Struktur eines Subpyrazinoporphyrazins darstellt, können dennoch wichtige Informationen über die Anordnung der Moleküle im Festkörper erhalten werden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 72 dargestellt. Das Boratom ist tetraedrisch von den drei Pyrrolstickstoffatomen und dem axialen Chloratom umgeben. Das aromatische System weicht stark von der Planarität ab. Die anellierten Cyclohexenringe nehmen eine Halbsesselkonformation ein, wodurch die beobachtete Aufspaltung der Signale der Methylenprotonen im 1H -NMR-Spektrum erklärt werden kann.

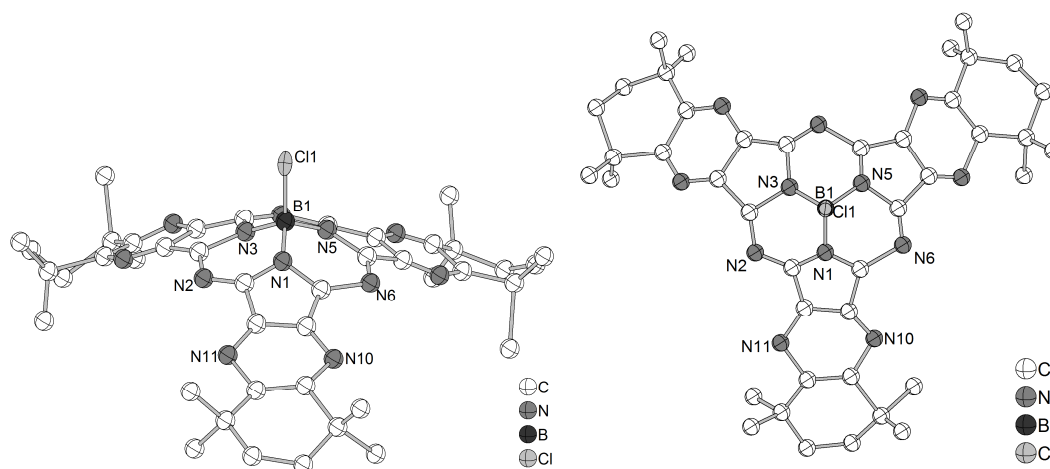


Abbildung 72: Molekülstruktur von [Sppz#BCl]. H-Atome sind der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Links: Seitenansicht, rechts: Sicht entlang der B-Cl-Bindung.

In Tabelle 19 sind ausgewählte Strukturparameter von [Sppz[#]BCl] zusammengefasst und den entsprechenden Werten der Struktur von [SpcBCl]^[208] gegenübergestellt. Die Länge der B1-Cl1-Bindung von 1.83(3) Å stimmt im Rahmen der Fehlergenauigkeit mit der Bindungslänge in [SpcBCl] (1.863(7) Å) überein. Die Bindungen zwischen B1 und den Pyrrolstickstoffatomen N1, N3 und N5 sind für [Sppz[#]BCl] mit 1.49(5)-1.53(3) Å allerdings im Mittel leicht verlängert gegenüber dem Subphthalocyanin (1.466(8)-1.468(5) Å). Das Koordinationstetraeder, von dem das zentrale Boratom in [Sppz[#]BCl] umgeben ist, ist entlang der B1-Cl1-Achse gestreckt. Daher sind die N_{Pyrrol}-B1-Cl1-Winkel größer als 109.5°, während die Winkel zwischen dem Boratom und den Pyrrolstickstoffatomen N_{Pyrrol}-B1-N_{Pyrrol2} geringer sind als der ideale Tetraederwinkel. In [SpcBCl] liegen die Winkel um das Boratom mit Werten zwischen 105.1(1)° und 113.8(1)° hingegen näher am idealen Tetraeder. Die kegelförmige Verzerrung des aromatischen Systems ist im Fall des Subpyrazinoporphyrzins [Sppz[#]BCl] ($\varphi_{\text{Pyrrol}} = 38\text{-}51^\circ$) wesentlich ungleichmäßiger als in [SpcBCl] ($\varphi_{\text{Pyrrol}} = 43.1\text{-}44.3^\circ$).

Tabelle 19: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) in den Strukturen von [Sppz[#]BCl] und [SpcBCl].

	[Sppz [#] BCl]	[SpcBCl] ^[208]
B1-Cl1	1.83(3)	1.863(7)
B1-N1	1.50(5)	1.466(8)
B1-N3	1.49(5)	1.468(5)
B1-N5	1.53(3)	1.466(8)
N1-B1-Cl1, N3-B1-Cl1, N5-B1-Cl1	110(3), 118(3), 115(2)	113.8(1), 112.8(1), 113.8(1)
N1-B1-N3, N3-B1-N5, N1-B1-N5	104(2), 99(3), 109(3)	105.1(1), 105.3(0), 105.3(0)
φ_{Pyrrol}	38-51	43.1-44.3

φ_{Pyrrol} : Winkel zwischen den Ebenen zweier benachbarter Pyrroleinheiten.

In Abbildung 73 ist die Anordnung der Moleküle im Festkörper gezeigt. Die Subpyrazinoporphyrzine sind säulenartig angeordnet, wobei die Orientierungen zweier benachbarter Säulen entgegengesetzt sind. Die axialen Chloratome sind in Richtung der konkaven Seite des nächsten [Sppz[#]BCl]-Moleküls orientiert. Für Subphthalocyanine wird hingegen üblicherweise eine dimere Anordnung der Makrozyklen gefunden, wobei jeweils die konkaven Molekülseiten wechselwirken.^[209-211] Für [Sppz[#]BCl] sind daher Aufgrund der Überlappung der π -Systeme entlang der Säulen interessante elektronische Eigenschaften zu erwarten.

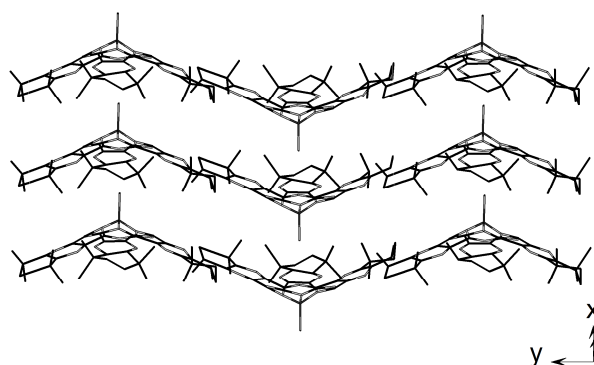


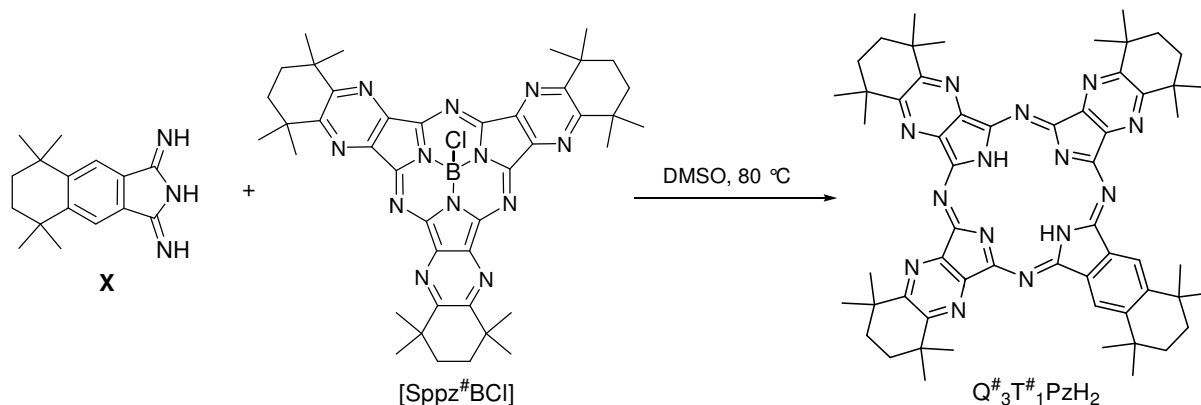
Abbildung 73: Anordnung der [Sppz#BCl]-Moleküle im Festkörper. H-Atome und Toluolmoleküle sind der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet.

2.3.4 Synthese und Eigenschaften von unsymmetrischen Hybridporphyrzinen

Es ist bekannt, dass durch Umsetzung von Subporphyrzinen mit Diiminoisoindolinen selektiv Hybridporphyrzine der Zusammensetzung 3:1 erhalten werden können.^[36] Da [Sppz#BCl] in akzeptabler Ausbeute synthetisiert werden konnte, wurde die Verbindung zur Synthese von $Q^{\#}_3T^{\#}_1PzH_2$ und $[Q^{\#}_3T^{\#}_1PzZn]$ eingesetzt. Die weiteren Hybridporphyrzine $Q^{\#}_1T^{\#}_3PzH_2$, $[Q^{\#}_1T^{\#}_3PzZn]$, $Q^{\#}_2T^{\#}_2PzH_2$ und $[Q^{\#}_2T^{\#}_2PzZn]$ wurden hingegen durch Cozyklisierung der entsprechenden Dinitrile dargestellt.

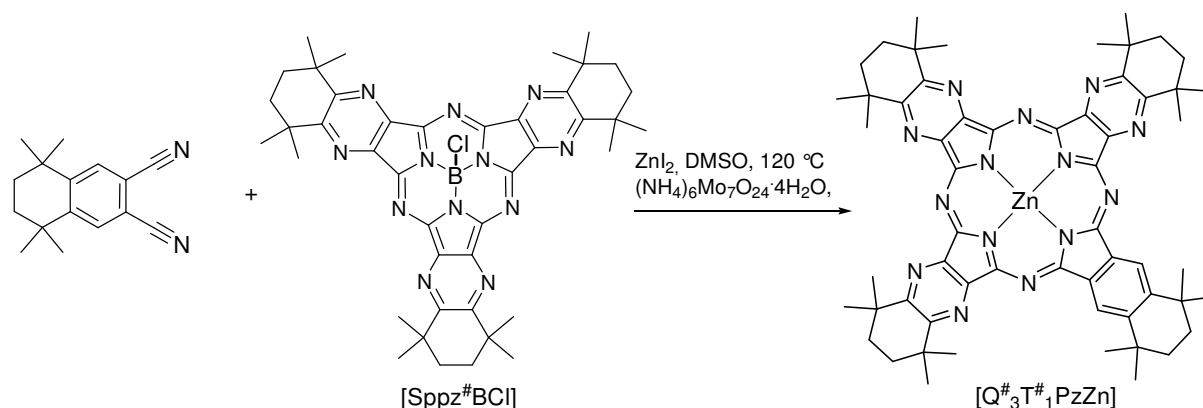
2.3.4.1 Synthese von $Q^{\#}_3T^{\#}_1PzH_2$ und $[Q^{\#}_3T^{\#}_1PzZn]$ durch Ringerweiterung an [Sppz#BCl]

Die protonierte Verbindung $Q^{\#}_3T^{\#}_1PzH_2$ konnte durch Umsetzung von [Sppz#BCl] mit Diiminoisoindolin **X** in DMSO bei 80 °C erhalten werden (Schema 73). Kurz nach Erreichen der Reaktionstemperatur war die Bildung des Porphyrzins durch den Farbwechsel von rot nach tiefblau zu erkennen. Die spektroskopischen Daten der Hybridverbindungen werden in den Abschnitten 2.3.4.3 und 2.4 diskutiert.



Schema 73: Synthese von $Q^{\#}_3T^{\#}_1PzH_2$ durch Ringerweiterung an [Sppz#BCl].

Zur Synthese des analogen Zinkkomplexes wurden $[\text{Sppz}^{\#}\text{BCl}]$, $\text{PN}^{\#}$, ZnI_2 und eine katalytische Menge Ammoniumheptamolybdat in DMSO bei 120 °C umgesetzt (Schema 74). Durch Zugabe von Ammoniumheptamolybdat als Ammoniakquelle sollte die *in situ*-Bildung von Diiminoisoindolin **X** begünstigt werden. Auf diese Weise konnte die gesamte Synthesefolge um eine Stufe verkürzt werden, da $\text{PN}^{\#}$ direkt in der Ringerweiterungsreaktion umgesetzt werden konnte. Diese Strategie führte allerdings nur bei der Synthese der Verbindung $[\text{Q}^{\#}_3\text{T}^{\#}_1\text{PzZn}]$ zum Erfolg. Der protonierte Ligand $\text{Q}^{\#}_3\text{T}^{\#}_1\text{PzH}_2$ konnte nicht aus $[\text{Sppz}^{\#}\text{BCl}]$, $\text{PN}^{\#}$ und einer katalytischen Menge Ammoniumheptamolybdat erhalten werden. Die Synthese von Diiminoisoindolinen ist daher in den meisten Fällen unerlässlich.



Schema 74: Synthese von $[\text{Q}^{\#}_3\text{T}^{\#}_1\text{PzZn}]$ durch Umsetzung von $[\text{Sppz}^{\#}\text{BCl}]$ mit $\text{PN}^{\#}$.

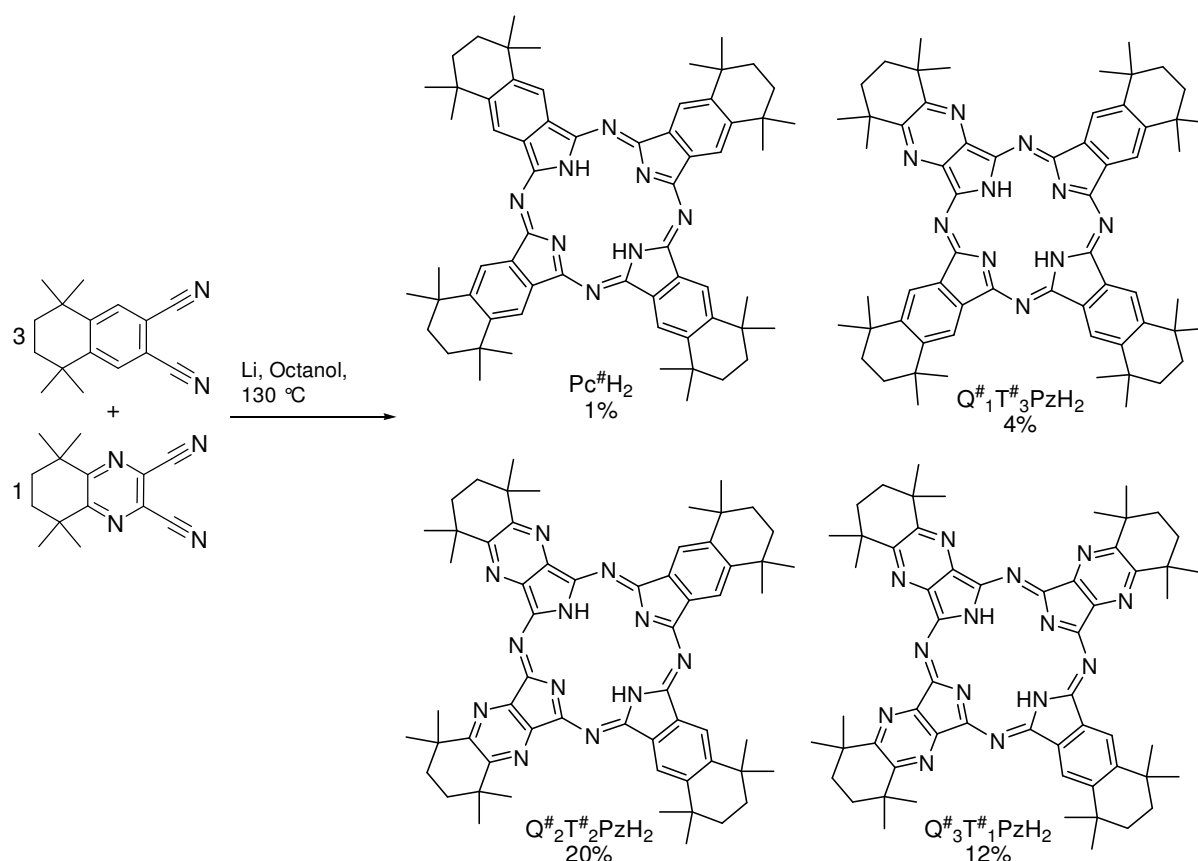
Da das Subphthalocyanin $[\text{Sp}^{\#}\text{BCl}]$ im Gegensatz zum Subpyrazinoporphyrazin $[\text{Sppz}^{\#}\text{BCl}]$ nicht in ausreichender Menge dargestellt werden konnte, konnten die Verbindungen $\text{Q}^{\#}_1\text{T}^{\#}_3\text{PzH}_2$ und $[\text{Q}^{\#}_1\text{T}^{\#}_3\text{PzZn}]$ nicht durch Ringerweiterung erhalten werden. Daher wurde in diesen Fällen die Methode der Cozyklisierung angewendet.

2.3.4.2 Darstellung von Hybridporphyrzinen durch Cozyklisierung

Durch Cozyklisierung zweier unterschiedlicher Dinitrile können Hybridporphyrzine der Zusammensetzungen 4:0, 3:1, 2:2, 1:3 und 0:4 dargestellt werden. Während die Verbindungen $\text{Q}^{\#}_3\text{T}^{\#}_1\text{PzH}_2$ und $[\text{Q}^{\#}_3\text{T}^{\#}_1\text{PzZn}]$ durch die Ringerweiterung von $[\text{Sppz}^{\#}\text{BCl}]$ erhalten wurden, konnten die Verbindungen $\text{Q}^{\#}_1\text{T}^{\#}_3\text{PzH}_2$, $[\text{Q}^{\#}_1\text{T}^{\#}_3\text{PzZn}]$, $\text{Q}^{\#}_2\text{T}^{\#}_2\text{PzH}_2$ und $[\text{Q}^{\#}_2\text{T}^{\#}_2\text{PzZn}]$ durch Cozyklisierung von $\text{PN}^{\#}$ und $\text{PyzDN}^{\#}$ dargestellt werden.

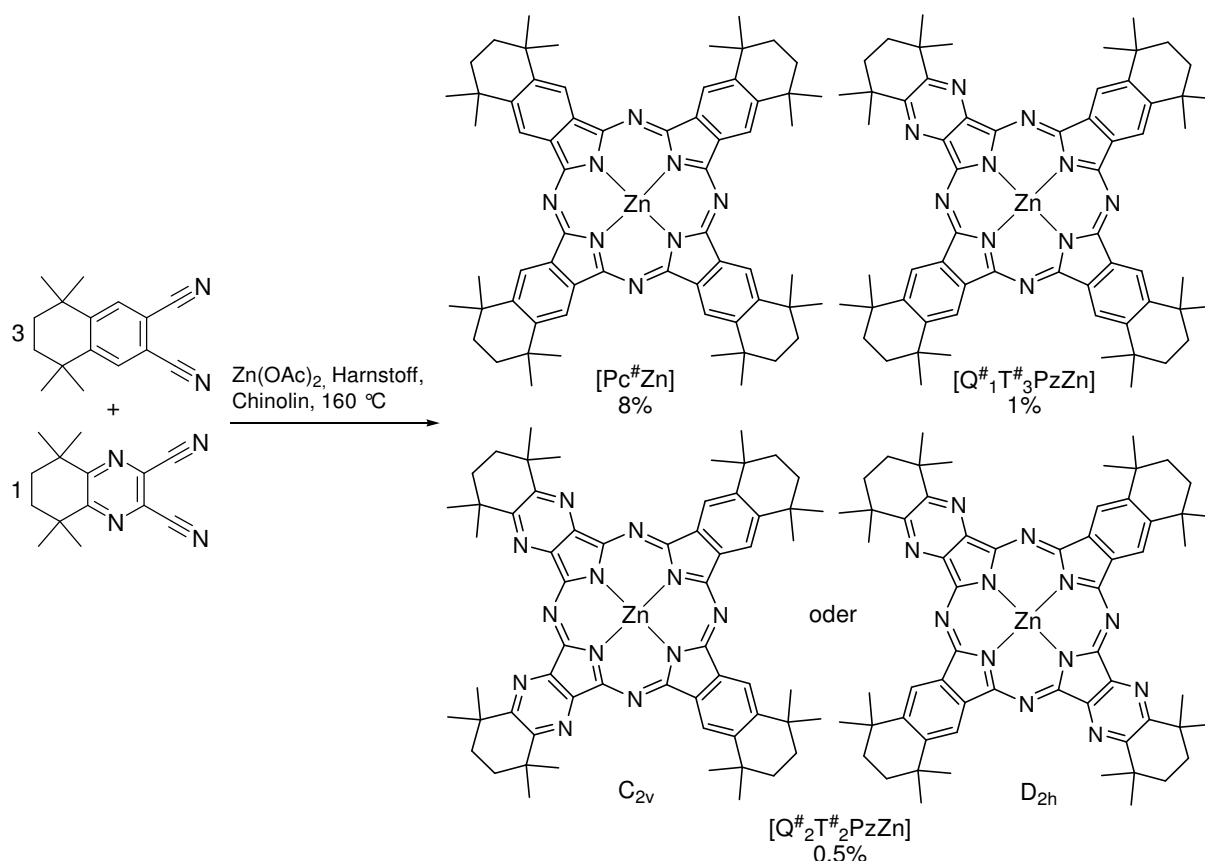
Durch Umsetzung von drei Äquivalenten $\text{PN}^{\#}$ und einem Äquivalent $\text{PyzDN}^{\#}$ mit Lithiumoctanoat in 1-Octanol konnten $\text{Pc}^{\#}\text{H}_2$, $\text{Q}^{\#}_1\text{T}^{\#}_3\text{PzH}_2$, $\text{Q}^{\#}_2\text{T}^{\#}_2\text{PzH}_2$ und $\text{Q}^{\#}_3\text{T}^{\#}_1\text{PzH}_2$ im Verhältnis 1:4:20:12 erhalten werden (Schema 75). Die Gesamtausbeute betrug hierbei 37%. Die Verbindungen konnten säulenchromatographisch getrennt werden. Das Produktverhältnis legt nahe, dass $\text{Q}^{\#}_2\text{T}^{\#}_2\text{PzH}_2$ bevorzugt gebildet wird, obwohl dies bei dem eingesetzten Dinitrilverhältnis von 3:1 nicht zu erwarten war. Der Bildungsmechanismus

von $Q^{\#}_2T^{\#}_2PzH_2$ wird daher in Abschnitt 2.3.4.4 näher betrachtet. Durch Anpassung des eingesetzten Dinitrilverhältnisses und der Zyklisierungsbedingungen könnte die Ausbeute an einem Hybridporphyrazin mit einer bestimmten Zusammensetzung $Q^{\#}_nT^{\#}_mPzH_2$ erhöht werden. Die spektroskopischen Daten der Verbindungen werden in den Abschnitten 2.3.4.3 und 2.4 diskutiert. Durch 1H -NMR-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass ausschließlich das C_{2v} -symmetrische Regioisomer von $Q^{\#}_2T^{\#}_2PzH_2$ gebildet wurde (Abschnitt 2.3.4.3).



Schema 75: Darstellung von $Pc^{\#}H_2$, $Q^{\#}_1T^{\#}_3PzH_2$, C_{2v} - $Q^{\#}_2T^{\#}_2PzH_2$ und $Q^{\#}_3T^{\#}_1PzH_2$ durch Cozyklisierung von $PN^{\#}$ und $PyzDN^{\#}$.

Die Zinkkomplexe $[Pc^{\#}Zn]$, $[Q^{\#}_1T^{\#}_3PzZn]$ und $[Q^{\#}_2T^{\#}_2PzZn]$ konnten durch Umsetzung von drei Äquivalenten $PN^{\#}$ und einem Äquivalent $PyzDN^{\#}$ mit Zinkacetat und Harnstoff in Chinolin erhalten werden (Schema 76). Die Verbindungen wurden im Verhältnis 16:2:1 gebildet, wobei die Gesamtausbeute der Reaktion 10% betrug. Auch in diesem Fall könnte das Produktverhältnis durch Variation des eingesetzten Dinitrilverhältnisses verändert werden. Es könnten außerdem weitere Zyklisierungsmethoden getestet werden, welche bei der Synthese von $[Ppz^{\#}Zn]$ zum Erfolg geführt hatten (Abschnitt 2.3.2).



Schema 76: Darstellung von $[\text{Pc}^\# \text{Zn}]$, $[\text{Q}^\#_1 \text{T}^\#_3 \text{PzZn}]$ und $[\text{Q}^\#_2 \text{T}^\#_2 \text{PzZn}]$ durch Cozyklisierung von $\text{PN}^\#$ und $\text{PyzDN}^\#$.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Synthese der Hybridporphyrazine durch Cozyklisierung gegenüber der Ringerweiterung an Subporphyrzinen einige Vorteile bietet: Auf die aufwändige Synthese der Subporphyrzine und Diiminoisoidoline kann verzichtet werden, da die Dinitrile direkt umgesetzt werden können. Durch Variation des eingesetzten Dinitrilverhältnisses können alle Hybridporphyrazine der Zusammensetzung $[\text{Q}^\#_n \text{T}^\#_m \text{PzM}]$ ($n = 1-3$, $m = 4-n$) dargestellt werden, während durch Ringerweiterungen nur die Zusammensetzungen im Verhältnis 3:1 zugänglich sind. Außerdem ist für die Hybridporphyrazine aus $\text{PN}^\#$ und $\text{PyzDN}^\#$ die säulenchromatographische Trennung des Produktgemisches möglich, weshalb die Selektivität der Ringerweiterungsreaktion nicht für den Erhalt von einheitlichen Produkten notwendig ist. Da die Produkte der Ringerweiterungsreaktion ebenfalls säulenchromatographisch gereinigt werden müssen, entsteht hierdurch für die Cozyklisierung kein zusätzlicher synthetischer Aufwand.

2.3.4.3 Spektroskopische Eigenschaften der Hybridporphyrazine

Die protonierten Liganden $\text{Q}^\#_1 \text{T}^\#_3 \text{PzH}_2$, $\text{Q}^\#_2 \text{T}^\#_2 \text{PzH}_2$ und $\text{Q}^\#_3 \text{T}^\#_1 \text{PzH}_2$ konnten durch Cozyklisierung oder Ringerweiterung hergestellt werden. Die Analyse der Verbindungen erfolgte mittels APCI-HR-Massenspektrometrie, UV/Vis-, Fluoreszenz- und ^1H -NMR-

Spektroskopie. Die Fluoreszenzspektren der Verbindungen werden separat in Abschnitt 2.4 diskutiert.

Die UV/Vis-Spektren der symmetrischen und unsymmetrischen protonierten Liganden sind in Abbildung 74 gezeigt. Wie erwartet liegen die Maxima der Q-Banden von $Q^{\#}_1T^{\#}_3PzH_2$, $Q^{\#}_2T^{\#}_2PzH_2$ und $Q^{\#}_3T^{\#}_1PzH_2$ zwischen den Werten der einheitlichen Verbindungen $Pc^{\#}H_2$ und $Ppz^{\#}H_2$. Durch die sukzessive Einführung von Pyrazineinheiten konnte das Absorptionsmaximum im Bereich zwischen 710 und 655 nm variiert werden. Für die 3:1-Verbindungen $Q^{\#}_1T^{\#}_3PzH_2$ und $Q^{\#}_3T^{\#}_1PzH_2$ wurden aufgrund der Symmetrieeerniedrigung keine gespaltene Q-Bande mehr beobachtet. Für die Verbindung $Q^{\#}_2T^{\#}_2PzH_2$ wurden hingegen weiterhin zwei Maxima beobachtet. Allein auf Grundlage des UV/Vis-Spektrums kann allerdings nicht endgültig geklärt werden, ob es sich um das C_{2v} - oder das D_{2h} -symmetrische Regioisomer handelt. Die moderate Differenz von 21 nm zwischen den beiden Maxima deutet allerdings auf das C_{2v} -symmetrische Regioisomer hin. Für D_{2h} -symmetrische 2:2-Hybridporphyrazine wird allgemein eine stärkere Aufspaltung beobachtet als für die entsprechenden symmetrischen Porphyrazine wie $Pc^{\#}H_2$ und $Ppz^{\#}H_2$.^[58, 212] Die endgültige Identifizierung des Regioisomers von $Q^{\#}_2T^{\#}_2PzH_2$ erfolgte mittels 1H -NMR-Spektroskopie (Abbildung 76, S. 123).

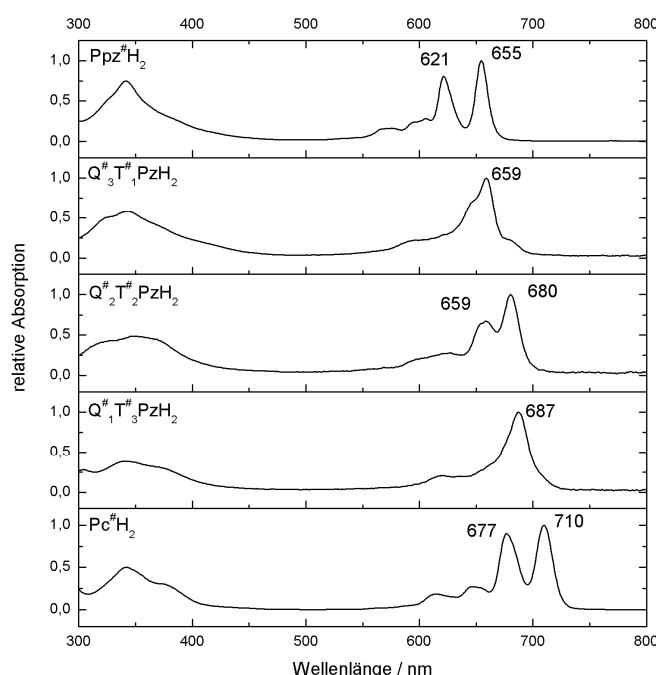


Abbildung 74: UV/Vis-Spektren der symmetrischen und unsymmetrischen protonierten Liganden.

Für die analogen Zinkkomplexe $[Q^{\#}_1T^{\#}_3PzZn]$, $[Q^{\#}_2T^{\#}_2PzZn]$ und $[Q^{\#}_3T^{\#}_1PzZn]$ wurde ebenfalls eine schrittweise hypsochrome Verschiebung der Q-Banden bei der sukzessiven Einführung von Pyrazineinheiten beobachtet. Die Lagen der Absorptionsmaxima sind in Tabelle 20 zusammengefasst.

Tabelle 20: Absorptionsmaxima der Zinkkomplexe in Abhängigkeit von der Anzahl der Pyrazineinheiten.

	Anzahl der Pyrazineinheiten	Maximum der Q-Bande / nm
[Pc [#] Zn]	0	692
[Q [#] ₁ T [#] ₃ PzZn]	1	688
[Q [#] ₂ T [#] ₂ PzZn]	2	666
[Q [#] ₃ T [#] ₁ PzZn]	3	645
[Ppz [#] Zn]	4	638

In Abbildung 75 sind die Lagen der Q-Banden der protonierten Liganden sowie der Zinkkomplexe in Abhängigkeit von der Anzahl der Pyrazineinheiten aufgetragen. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Werte der symmetrischen Pc[#]- und Ppz[#]-Verbindungen mit einer Geraden verbunden. Der Vergleich der experimentell bestimmten Absorptionsmaxima mit der Geraden der Werte für die einheitlichen Verbindungen zeigt, dass die grobe Abschätzung der Absorptionsmaxima von Hybridporphyrzinen anhand der Daten der einheitlichen Verbindungen möglich ist. Die Abweichung der gemessenen Werte von den anhand der Geraden zu erwartenden Werte beträgt allerdings bis zu 10 nm, weshalb die genaue Lage der Maxima in jedem Fall experimentell überprüft werden sollte.

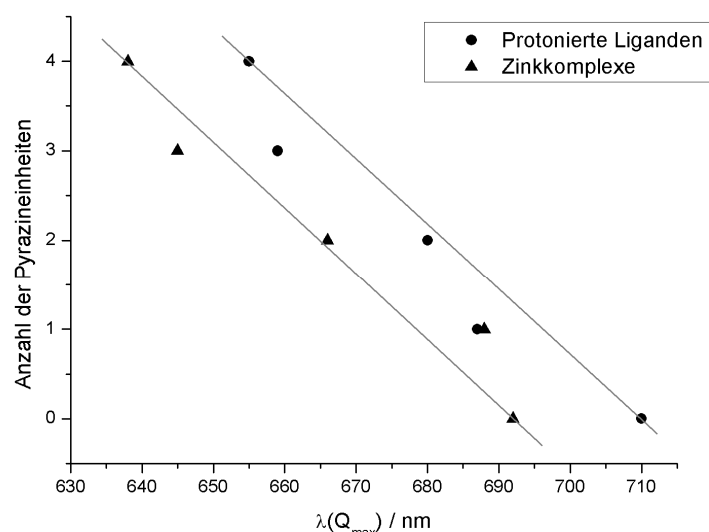


Abbildung 75: Auftragung der Maxima der Q-Banden von Pc[#]H₂, Q[#]₁T[#]₃PzH₂, Q[#]₂T[#]₂PzH₂, Q[#]₃T[#]₁PzH₂ und Ppz[#]H₂ sowie der Zinkkomplexe gegen die Anzahl der Pyrazineinheiten. Für Pc[#]H₂ und Ppz[#]H₂ wurden jeweils nur die Werte des größeren der beiden Q-Bandenmaxima angegeben. Zur besseren Übersicht wurden die Werte der symmetrischen Pc[#]- und Ppz[#]-Verbindungen linear verbunden.

In den ¹H-NMR-Spektren von Q[#]₁T[#]₃PzH₂, Q[#]₂T[#]₂PzH₂ und Q[#]₃T[#]₁PzH₂ wurden aufgrund der Symmetrierniedrigung gegenüber den einheitlichen Verbindungen die Signale beobachtet, welche den unterscheidbaren Protonen zugeordnet werden konnten. Am Beispiel von Q[#]₂T[#]₂PzH₂ wird nachfolgend ein Spektrum einer Hybridverbindung näher diskutiert. Die relevanten Bereiche des Spektrums sind in Abbildung 76 dargestellt. Die Zuordnung der Signale erfolgte anhand der Integrale sowie durch Vergleich der Verschiebungen mit den Daten von Pc[#]H₂ und Ppz[#]H₂. Im Spektrum von Q[#]₂T[#]₂PzH₂ wurden zwei Singulets für die aromatischen Protonen der Tetralineinheit T[#] beobachtet, weshalb ausgeschlossen werden

kann, dass es sich bei der Verbindung um das D_{2h} -symmetrische Regioisomer von $Q^{\#}_2T^{\#}_2PzH_2$ handelt. In diesem Fall wären die Protonen äquivalent und würden nur ein Singulett ergeben. Die Signale der unterschiedlichen Methylengruppen erscheinen bei 2.20 und 2.05 ppm. Anhand der Verschiebung konnte das Signal bei 2.20 ppm den Methylenprotonen der Pyrazineinheit zugeordnet werden. Das Signal bei 2.05 ppm entspricht den Methylenprotonen der Tetralineinheit. Analog erfolgte die Zuordnung der Methylprotonen zwischen 1.91 und 1.80 ppm. Die Anzahl der Signale bestätigt daher die C_{2v} -Symmetrie der Verbindung.

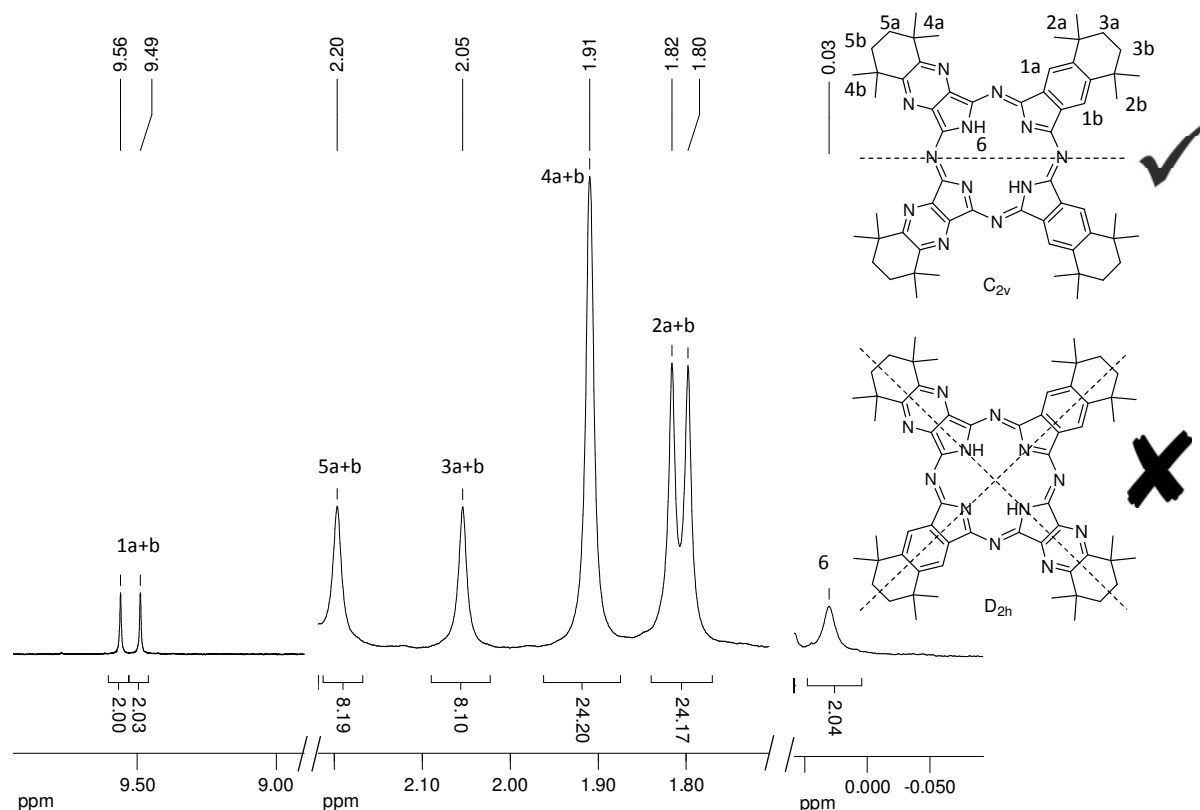


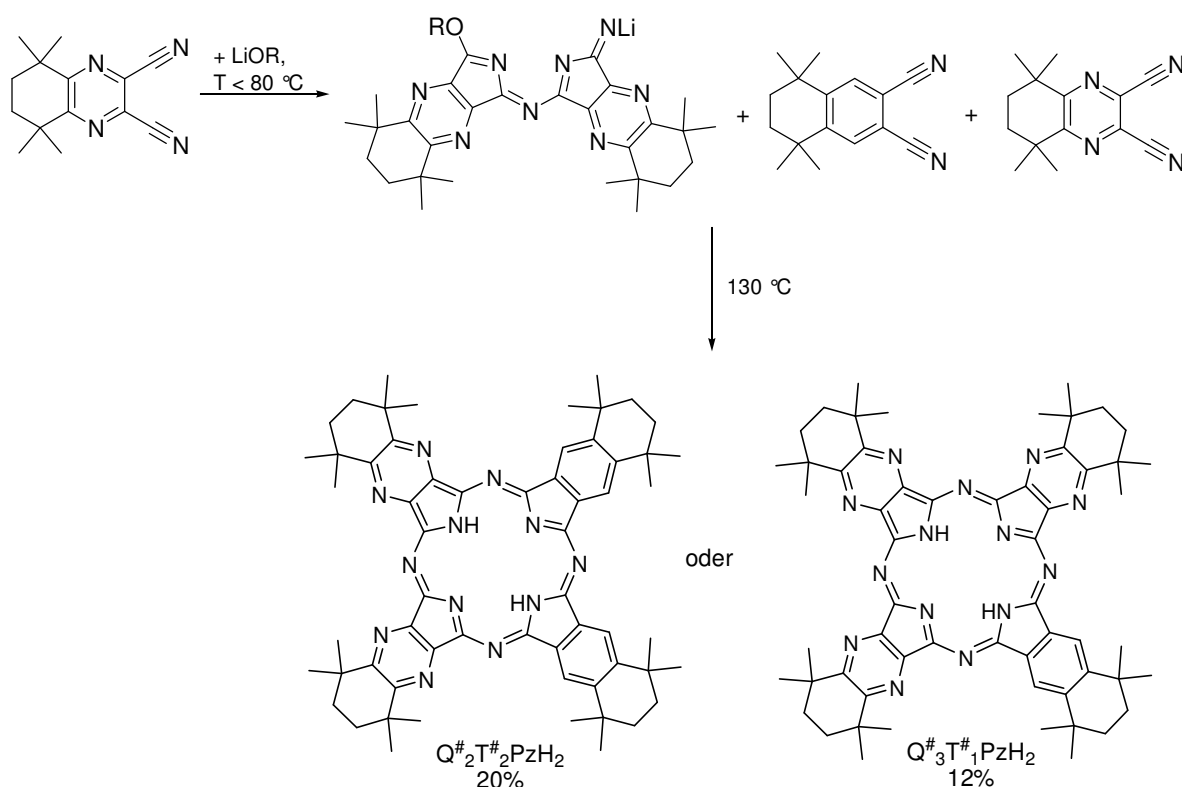
Abbildung 76: 1H -NMR-Spektrum von $Q^{\#}_2T^{\#}_2PzH_2$ in $CDCl_3$ (300 MHz). Das Spektrum entspricht der C_{2v} -symmetrischen Struktur, nicht der D_{2h} -symmetrischen. Die gestrichelten Linien in den Strukturen verdeutlichen die intramolekularen Spiegelebenen.

2.3.4.4 Bildungsmechanismus von C_{2v} - $Q^{\#}_2T^{\#}_2PzH_2$

Durch 1H -NMR-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass selektiv das C_{2v} -symmetrische Regioisomer von $Q^{\#}_2T^{\#}_2PzH_2$ erhalten worden war. Dieses Ergebnis überrascht, da die Bildung des D_{2h} -symmetrischen Isomers aus statistischen Gründen ebenso wahrscheinlich ist. Die Selektivität der Cozyklisierung muss also durch elektronische Effekte bestimmt werden.

Eine Methode zur selektiven Darstellung von C_{2v} -symmetrischen 2:2-Hybridporphyrzinen ist die Umsetzung von Halbphtalocyaninen mit Dinitrilen.^[39] Halbphtalocyanine werden bei milden Temperaturen von circa 70 °C in Lösungen von Lithiumalkoholaten in Alkoholen

gebildet. Es ist daher denkbar, dass während der Aufwärmphase der Cozyklisierung von $\text{PN}^\#$ und $\text{PzDN}^\#$ in Gegenwart von Lithiumoctanoat in 1-Octanol entsprechende Halbphthalocyanine bzw. Halbpyrazinoporphyrazine gebildet wurden (Schema 77). KOBAYASHI *et al.* berichteten, dass für die Bildung von Halbphthalocyaninen elektronenziehende Substituenten günstig sind,^[39] weshalb die Bildung der elektronenärmeren Halbpyrazinoporphyrazinverbindung als wahrscheinlicher angenommen werden kann. Bei Erreichen der Reaktionstemperatur kann diese Verbindung zu $\text{Q}^\#_2\text{T}^\#_2\text{PzH}_2$ und $\text{Q}^\#_3\text{T}^\#_1\text{PzH}_2$ weiterreagieren. Dies würde erklären, warum trotz des eingesetzten Dinitrilverhältnisses von $\text{PN}^\#:\text{PzDN}^\# = 1:3$ die statistisch weniger wahrscheinlichen Hybridverbindungen $\text{Q}^\#_2\text{T}^\#_2\text{PzH}_2$ und $\text{Q}^\#_3\text{T}^\#_1\text{PzH}_2$ bevorzugt gebildet wurden. Bei der Cozyklisierung in Gegenwart von Zinkacetat können hingegen keine Halbporphyrazine gebildet werden. Aus diesem Grund wurde bei der Darstellung der Zn-Hybridporphyrazine durch Cozyklisierung keine ungewöhnliche Produktverteilung beobachtet.



Schema 77: Vorgeschlagener Mechanismus der Bildung des C_{2v} -symmetrischen $\text{Q}^\#_2\text{T}^\#_2\text{PzH}_2$ -Isomers.

Der vorgeschlagene Bildungsmechanismus könnte überprüft werden, indem die Cozyklisierung von $\text{PN}^\#$ und $\text{PzDN}^\#$ in einem vorgeheizten Ölbad wiederholt wird. Durch Verkürzen der Aufwärmphase könnte somit die Bildung des Halbpyrazinoporphyrazins unterdrückt oder sogar verhindert werden. Dies würde sich in einem veränderten Produktverhältnis der Hybridporphyrazine widerspiegeln. Des Weiteren könnte die selektive Darstellung der Halbporphyrazine aus $\text{PN}^\#$ und $\text{PzDN}^\#$ sowie deren weitere Umsetzung zu Porphyrazinen untersucht werden.

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Methoden zur Synthese von unsymmetrisch substituierten Hybridporphyrzinen sollen in zukünftigen Arbeiten auch zur Synthese von Makrozyklen mit äquatorialen Ankergruppen X angewendet werden (X = Carboxylat, Phosphonat...).[213] So wären beispielsweise Verbindungen des Typs $[T^{\#}_3B^X_1PzM]$ bzw. $[Q^{\#}_3B^X_1PzM]$ interessante Materialien für Anwendungen in Farbstoffsolarzellen (Abbildung 77). Diese Verbindungen können prinzipiell ebenso wie die Hybride des Typs $[Q^{\#}_nT^{\#}_{4-n}PzM]$ durch statistische Cozyklisierung oder durch Ringerweiterung dargestellt werden. So beschrieben beispielsweise REDDY *et al.*[144] die Synthese eines unsymmetrisch mit drei *t*Bu-Gruppen sowie einer Carboxylfunktion substituierten Zinkphthalocyanins durch Cozyklisierung der entsprechenden Dinitrile. Die Verbindung wurde als Sensibilisator in einer GRÄTZEL-Zelle eingesetzt und erzielte eine Effizienz von 3.05%. MATLABA *et al.* synthetisierten hingegen unsymmetrisch carboxylsubstituierte Phthalocyanine durch Ringerweiterung von $[SpCBCL]$.^[214] Diese Verbindungen wurden nicht hinsichtlich ihrer Eignung als Sensibilisatoren für DSSCs untersucht.

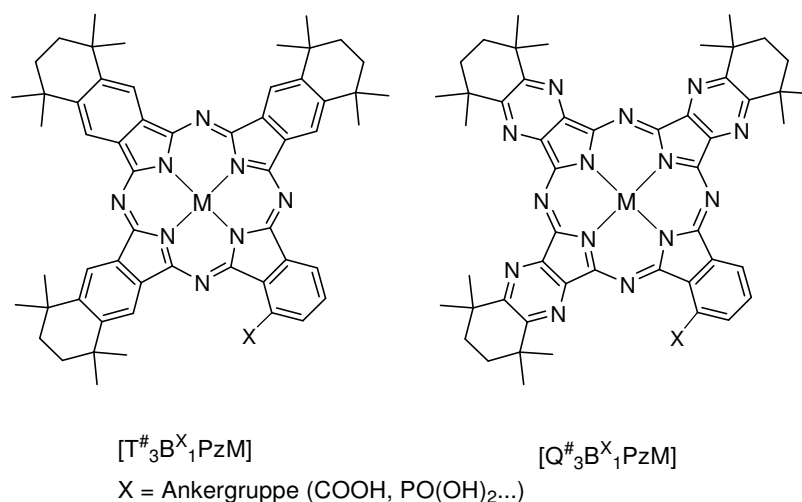


Abbildung 77: Hybridporphyrzine mit äquatorialen Ankergruppen zur Anwendung in Farbstoffsolarzellen.

2.4 Fluoreszenzeigenschaften

Alle dargestellten symmetrischen und unsymmetrischen protonierten Liganden sowie deren Zinkkomplexe fluoreszieren unter UV-Licht magentafarben. Im Fall des Pyrazinoporphyrzins ist die Fluoreszenz so stark, dass sie an Lösungen von $Ppz^{\#}H_2$ bei Tageslicht mit bloßem Auge zu erkennen ist. Die Subporphyrzinverbindungen $[SpC^{\#}BCL]$ und $[Sppz^{\#}BCL]$ fluoreszieren orangefarben bzw. gelb. Beispielhaft sind in Abbildung 78 Lösungen von $Pc^{\#}H_2$, $Ppz^{\#}H_2$, $[SpC^{\#}BCL]$ und $[Sppz^{\#}BCL]$ bei Tageslicht sowie unter UV-Licht gezeigt. Die Fluoreszenzeigenschaften der in Abschnitt 2.3 vorgestellten symmetrischen und unsymmetrischen Verbindungen wurden in Lösung untersucht (Abschnitt 2.4.1). Für die symmetrischen Verbindungen $Pc^{\#}H_2$, $[Pc^{\#}Zn]$, $[SpC^{\#}BCL]$, $Ppz^{\#}H_2$, $Ppz^{\#}Zn$ und $[Sppz^{\#}BCL]$ wurden zusätzlich die absoluten Fluoreszenzquantenausbeuten bestimmt. Des Weiteren

wurden erste Experimente zur Bestimmung der Lebensdauer der angeregten Zustände im Festkörper durchgeführt (Abschnitt 2.4.2).

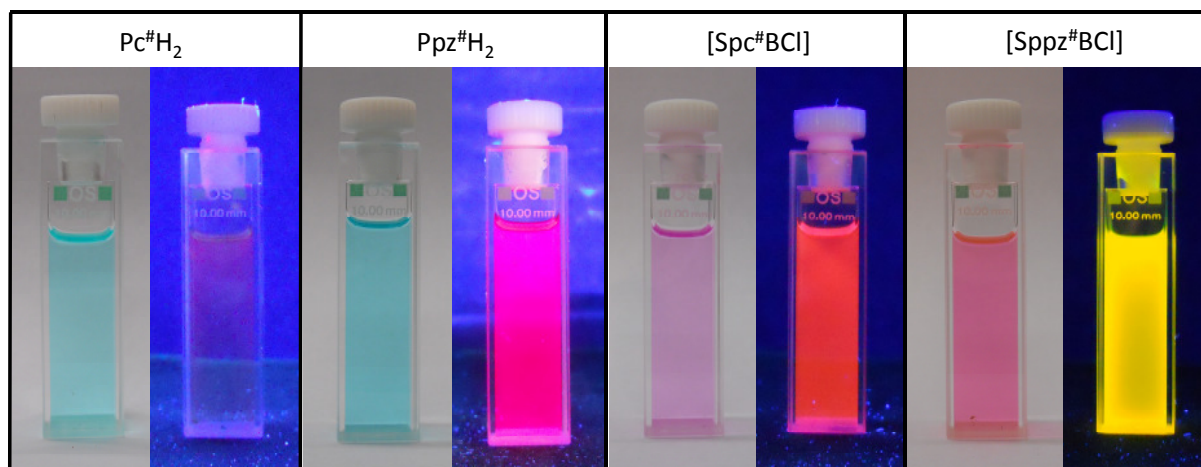


Abbildung 78: Farbe und Fluoreszenz von Lösungen von $\text{Pc}^{\#}\text{H}_2$, $\text{Ppz}^{\#}\text{H}_2$, $[\text{Spc}^{\#}\text{BCl}]$ und $[\text{Sppz}^{\#}\text{BCl}]$ in DCM.

2.4.1 Fluoreszenz der Verbindungen in Lösung

Zur Messung der Fluoreszenzspektren wurden alle Verbindungen durch UV-Licht mit einer Wellenlänge λ_{Ex} von 350 nm angeregt, da in diesem Bereich die Absorption der B-Banden liegt. Die Absorptions- und Emissionsspektren von $\text{Pc}^{\#}\text{H}_2$, $[\text{Pc}^{\#}\text{Zn}]$ und $[\text{Spc}^{\#}\text{BCl}]$ sind in Abbildung 79 gezeigt. Die Daten der Fluoreszenzspektren der übrigen Verbindungen sind in Tabelle 21 zusammengefasst. In allen Fällen beträgt der STOKES-Shift zwischen dem Absorptions- und dem Emissionsmaximum nur wenige Nanometer. Die Absorptions- und Emissionsbanden überschneiden sich daher in diesem Bereich, wobei es zur Selbstabsorption des emittierten Lichts kommt. Die mit 10 bzw. 12 nm größten STOKES-Shifts wurden für die Subporphyrazine $[\text{Spc}^{\#}\text{BCl}]$ und $[\text{Sppz}^{\#}\text{BCl}]$ gemessen.

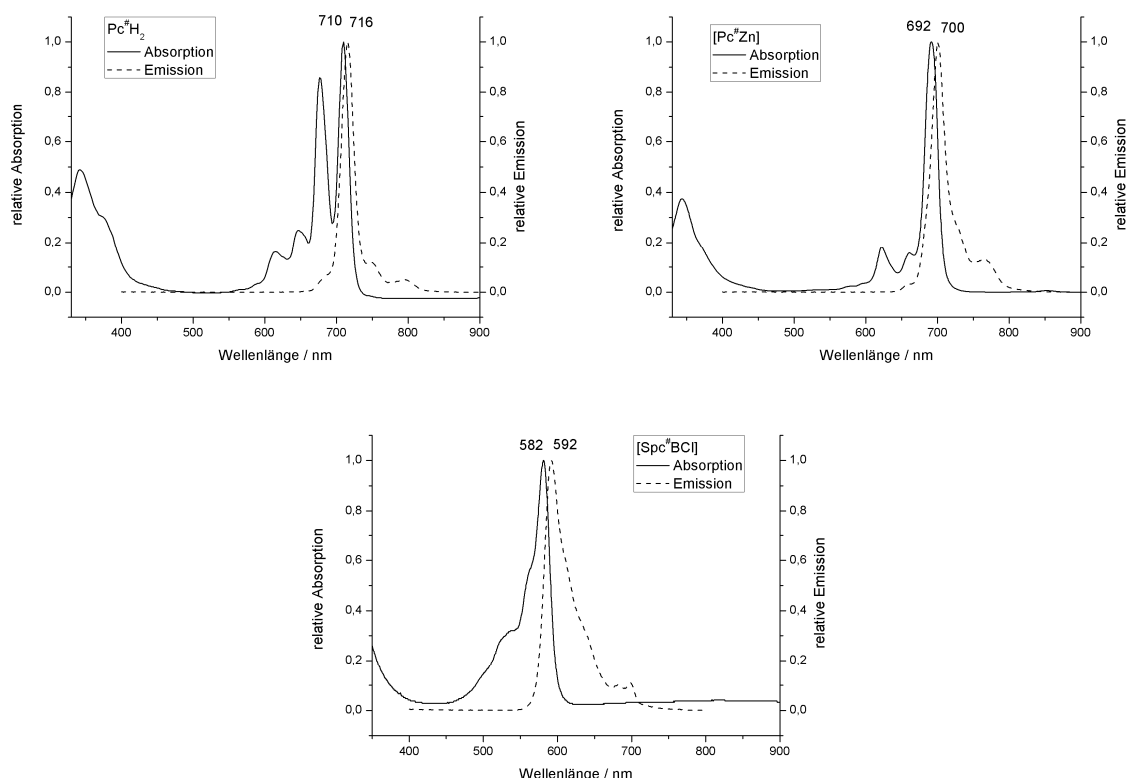


Abbildung 79: Fluoreszenzspektren von $\text{Pc}^{\#}\text{H}_2$, $[\text{Pc}^{\#}\text{Zn}]$ und $[\text{Spc}^{\#}\text{BCl}]$ in DCM. $\lambda_{\text{Ex}} = 350 \text{ nm}$.

Tabelle 21: Absorptions- und Fluoreszenzmaxima in den symmetrischen und unsymmetrischen Verbindungen in DCM. $\lambda_{\text{Ex}} = 350 \text{ nm}$.

	$\lambda_{\text{Abs}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{Em}} / \text{nm}$	$\Delta(\lambda_{\text{Em}} - \lambda_{\text{Abs}}) / \text{nm}$
$\text{Pc}^{\#}\text{H}_2$	710	716	6
$\text{Q}^{\#}_1\text{T}^{\#}_3\text{PzH}_2$	687	694	7
$\text{Q}^{\#}_2\text{T}^{\#}_2\text{PzH}_2$	680	685	5
$\text{Q}^{\#}_3\text{T}^{\#}_1\text{PzH}_2$	659	662	3
$\text{Ppz}^{\#}\text{H}_2$	655	658	3
$[\text{Pc}^{\#}\text{Zn}]$	692	700	8
$[\text{Q}^{\#}_1\text{T}^{\#}_3\text{PzZn}]$	688	696	8
$[\text{Q}^{\#}_2\text{T}^{\#}_2\text{PzZn}]$	666	672	6
$[\text{Q}^{\#}_3\text{T}^{\#}_1\text{PzZn}]$	645	648	3
$[\text{Ppz}^{\#}\text{Zn}]$	638	645	7
$[\text{Spc}^{\#}\text{BCl}]$	582	592	10
$[\text{Sppz}^{\#}\text{BCl}]$	534	546	12

Die relative Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f einer Verbindung kann durch den Vergleich mit einer Referenzverbindung ermittelt werden, für die Φ_f bereits bekannt ist. Hierfür wird eine Lösung bekannter Konzentration bei der Wellenlänge λ_{Ex} angeregt, für die die intensivste Fluoreszenz auftritt ($\lambda_{\text{Em,max}}$). Bei den meisten Phthalocyaninen und verwandten Verbindungen entspricht $\lambda_{\text{Em,max}}$ in etwa dem Absorptionsmaximum der Q-Bande. Aufgrund der Überlagerung der Absorptions- und Emissionsbanden kann bei einer Anregung am Q-Bandenmaximum nicht das komplette Fluoreszenzspektrum gemessen werden. Daher ist die Bestimmung der relativen Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f nicht sinnvoll. Bei der

Bestimmung der absoluten Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F kann eine Anregungswellenlänge gewählt werden, welche nicht im Bereich der Fluoreszenz liegt. Daher wurden die absoluten Quantenausbeuten Φ_F von $\text{Pc}^\# \text{H}_2$, $[\text{Pc}^\# \text{Zn}]$, $[\text{SpC}^\# \text{BCl}]$, $\text{Ppz}^\# \text{H}_2$, $\text{Ppz}^\# \text{Zn}$ und $[\text{Sppz}^\# \text{BCl}]$ an einem Fluoreszenzspektrometer mit ULBRICH-Kugel gemessen.^[215, 216] Die Messungen wurden von Dipl. Chem. Johannes Ahrens (AG BRÖRING, TU Braunschweig) durchgeführt. Hierbei werden die Intensitäten des eingestrahnten Lichts, des absorbierten Lichts und des emittierten Lichts ins Verhältnis gesetzt (Abbildung 80). Auf diese Weise wird die Selbstabsorption von emittiertem Licht berücksichtigt.

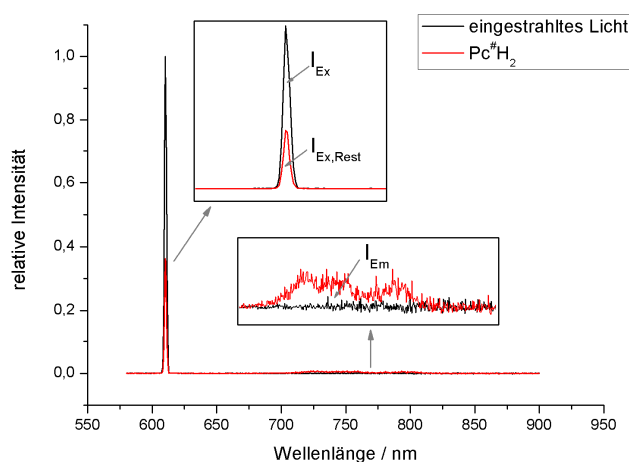


Abbildung 80: Bestimmung der absoluten Fluoreszenzquantenausbeute von $\text{Pc}^\# \text{H}_2$ in DCM.^[216]

Die Auswertung der Spektren wird nachfolgend am Beispiel von $\text{Pc}^\# \text{H}_2$ erläutert (Abbildung 80). Zunächst wurde die Intensität I_{Ex} des eingestrahnten Lichts durch Integration des Bereichs von 600 bis 620 nm ermittelt. Durch Bestimmung des Integrals in diesem Bereich des Spektrums von $\text{Pc}^\# \text{H}_2$ konnte die Intensität des nicht absorbierten Lichts $I_{\text{Ex,Rest}}$ bestimmt werden. Die Differenz $I_{\text{Ex}} - I_{\text{Ex,Rest}}$ ergibt somit die Intensität des absorbierten Lichts I_{Abs} . Die Intensität des emittierten Lichts I_{Em} wurde durch Integration des entsprechenden Bereichs des Spektrums bestimmt. Die absolute Fluoreszenzquantenausbeute berechnet sich nun aus dem Verhältnis von emittiertem zu absorbiertem Licht: $\Phi_F = I_{\text{Em}} / I_{\text{Abs}}$. Die somit bestimmten Fluoreszenzquantenausbeuten für $\text{Pc}^\# \text{H}_2$, $[\text{Pc}^\# \text{Zn}]$, $[\text{SpC}^\# \text{BCl}]$, $\text{Ppz}^\# \text{H}_2$, $\text{Ppz}^\# \text{Zn}$ und $[\text{Sppz}^\# \text{BCl}]$ sind in Tabelle 22 zusammengefasst und den Werten literaturbekannter Verbindungen gegenübergestellt.

Tabelle 22: Absolute Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_F der neuen sowie vergleichbarer literaturbekannter Verbindungen.

	Φ_F		Φ_F
$\text{Pc}^\# \text{H}_2$	0.14	PcH_2 ^[217]	0.77
$[\text{Pc}^\# \text{Zn}]$	0.13	$[\text{PcZn}]$ ^[218]	0.17
$[\text{SpC}^\# \text{BCl}]$	0.21	$[\text{SpC}^\# \text{BCl}]$ ^[219]	0.25
$\text{Ppz}^\# \text{H}_2$	0.48	$(\text{BuO})_6 \text{PpzH}_2$ ^[220]	0.06
$[\text{Ppz}^\# \text{Zn}]$	<0.05	$[\text{PpzZn}]$ ^[221]	0.20
$[\text{Sppz}^\# \text{BCl}]$	0.18		

Die für [Pc[#]Zn] und [Spc[#]BCl] ermittelten Werte von Φ_F sind mit den Werten der entsprechenden unsubstituierten Porphyrazine und Subporphyrazine vergleichbar. Der Wert für Pc[#]H₂ ist mit 0.14 deutlich niedriger als für die unsubstituierte Verbindung PcH₂ ($\Phi_F = 0.77$).^[217] Die höchste Fluoreszenzquantenausbeute wurde mit 0.48 für die Pyrazinoporphyrazinverbindung Ppz[#]H₂ bestimmt. Dieser Wert ist deutlich höher als für die alkoxidosubstituierte Pyrazinoporphyrazinverbindung (BuO)₈PpzH₂ ($\Phi_F = 0.06$).^[220] Die für die metallfreien Verbindungen Pc[#]H₂ und Ppz[#]H₂ bestimmten Werte von Φ_F bestätigen somit den optischen Eindruck, dass die Fluoreszenz des Pyrazinoporphyrazins deutlich intensiver ist als die des analogen Phthalocyanins. Die Fluoreszenzquantenausbeute des Zinkkomplexes [Ppz[#]Zn] war mit einem Wert von <0.05 zu gering für eine exakte Bestimmung.

Ob eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute wünschenswert ist, hängt von der jeweiligen Anwendung eines Fluoreszenzfarbstoffes ab. Für die Anwendung in Leuchtdioden werden beispielsweise hohe Werte für Φ_F angestrebt.^[222] Aufgrund des geringen STOKES-Shifts sind die in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen allerdings nicht als OLED-Materialien geeignet. Die Fluoreszenzeigenschaften von Porphyrzinen werden meist im Hinblick auf die Singulett-Sauerstoffproduktion in der photodynamischen Krebstherapie untersucht.^[55, 114, 115] Hierbei ist allerdings nicht die Lichtemission erwünscht, da zur Bildung von ¹O₂ der Übergang des angeregten S₁-Zustands des Chromophors zum Triplettzustand T₁ nötig ist. Eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F verhindert daher eine hohe Quantenausbeute der Singulett-Sauerstoffproduktion Φ_Δ .

2.4.2 Lebensdauer der angeregten Zustände im Festkörper

Für die Anwendung in optoelektronischen Bauteilen ist die Elektronenübertragung aus dem angeregten Farbstoffmolekül auf ein Halbleitermaterial essenziell. Um diesen Effekt für Pc[#]H₂, [Pc[#]Zn], [Spc[#]BCl], Ppz[#]H₂, [Ppz[#]Zn] und [Sppz[#]BCl] näher zu untersuchen wurde die Lebensdauer der angeregten Zustände im Festkörper gemessen. Da die Titanylverbindungen [Pc[#]TiO] und [Ppz[#]TiO] ebenfalls von Interesse für optoelektronische Anwendungen sind, wurden diese Verbindungen ebenfalls untersucht. Hierzu wurden Filme der Verbindungen auf einem Isolator (Glas) sowie auf einem Halbleiter (TiO₂) abgeschieden (Abbildung 81). Nach der Anregung bestehen zwei Möglichkeiten, durch die das Chromophor wieder in den Grundzustand zurückkehren kann. Die aufgenommene Energie kann in Form von Fluoreszenzstrahlung wieder abgegeben werden. Diese Form der Relaxation ist für angeregte Moleküle auf Isolatormaterialien zu erwarten. Außerdem kann das Elektron aus dem S₁-Niveau auf einen Elektronenakzeptor übertragen werden. Im Fall des Halbleitermaterials kann ein Elektronentransfer in das Leitungsband geschehen, wodurch keine Fluoreszenz mehr beobachtbar sein sollte.

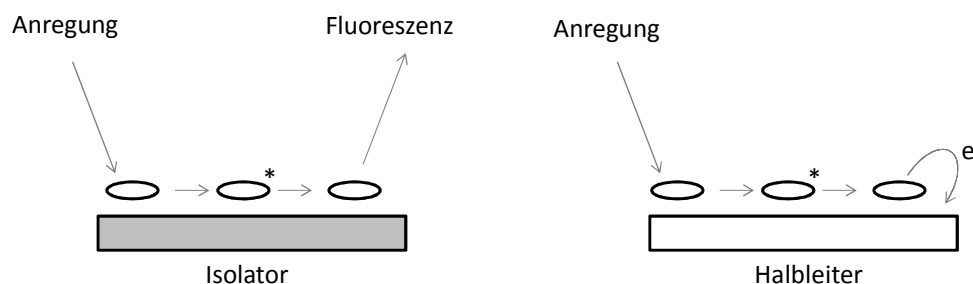


Abbildung 81: Anregung und Relaxation von Chromophoren. Links: auf Isolatormaterialien, rechts: auf Halbleitermaterialien.

Zur Präparation der amorphen Filme wurden verdünnte Lösungen der Farbstoffe in DCM hergestellt. Jeweils ein Tropfen dieser Lösungen wurden auf einen Glasobjektträger sowie einen TiO_2 -Einkristall (Rutil, 001-Fläche) aufgebracht und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur langsam verdampft. Die Vermessung der Proben wurde von Dipl. Pys. Nils Rosemann in der Arbeitsgruppe CHATTERJEE am Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Hierzu wurden die Filme mit Laserpulsen ($\lambda = 350$ und 700 nm) angeregt und das Transmissionslicht mit einer *Streak*-Kamera zeitaufgelöst untersucht. Somit sollte die Lebensdauer der angeregten Zustände ermittelt werden.

Bei den ersten Messungen zeigte sich, dass die Filme nicht besonders intensiv fluoreszierten. Nur in den Randbereichen der Filme, in denen aufgrund der Verdampfung des Lösungsmitteltröpfens die höchste Konzentration an Farbstoffmolekülen vorlag, war geringe Fluoreszenz messbar. Dies könnte daran liegen, dass die Konzentration der Moleküle auf der Oberfläche zu gering war. Um dies zu umgehen, werden in zukünftigen Experimenten auch höher konzentrierte Lösungen zur Präparation der Filme verwendet. Allerdings muss dabei berücksichtigt werden, dass durch die höhere Konzentration an Farbstoffmolekülen auf der Oberfläche auch unerwünschte Desaktivierungsprozesse der angeregten Moleküle auftreten können. Um die ideale Schichtdicke der Filme zu bestimmen, werden im nächsten Experiment eine Reihe unterschiedlich dicker Filme untersucht werden.

Nach der Optimierung der Präparations- und Messmethode der Filme sind interessante Erkenntnisse über den Elektronentransfer von den Chromophoren zu TiO_2 zu erwarten. Darüber hinaus sind anspruchsvollere Experimente an geordneten Schichten der Farbstoffe denkbar. All diese Ergebnisse werden zum weiteren Verständnis der optoelektronischen Eigenschaften der neuen Komplexe beitragen und liefern somit unter Anderem wichtige Informationen über die Anwendbarkeit der Verbindungen in Farbstoffsolarzellen.

2.5 Anwendung der neuen Komplexe in Farbstoffsolarzellen

Es ist bekannt, dass ein Elektron aus dem angeregten S_1 -Zustand eines Phthalocyanins auf Titanoxid übertragen werden kann.^[136] Daher sollten auch die in dieser Arbeit hergestellten Chromophore mit Hinblick auf ihre Anwendbarkeit in GRÄTZEL-Zellen untersucht werden. Es bestehen drei unterschiedliche Möglichkeiten, wie ein Metallophthalocyanin an eine oxidische Oberfläche angebunden werden kann (Abbildung 82). So können die Sauerstoffatome der Oberfläche direkt an das Metallzentrum anbinden oder über eine axiale Ankergruppe mit diesem verbunden sein. Da hierfür ein Metall in einer höheren Oxidationsstufe als +II benötigt wird, bieten sich die in dieser Arbeit diskutierten Ti(IV)-Verbindungen an. Des Weiteren kann eine Anbindung an die Ligandperipherie erfolgen. Da in dieser Arbeit keine Verbindungen mit äquatorialen Ankergruppen hergestellt wurden, wird auf diese dritte Möglichkeit im Folgenden nicht weiter eingegangen. Entsprechende Experimente mit äquatorialen Ankergruppen werden im Rahmen der laufenden Masterarbeit von Martin Liebold durchgeführt.^[213]

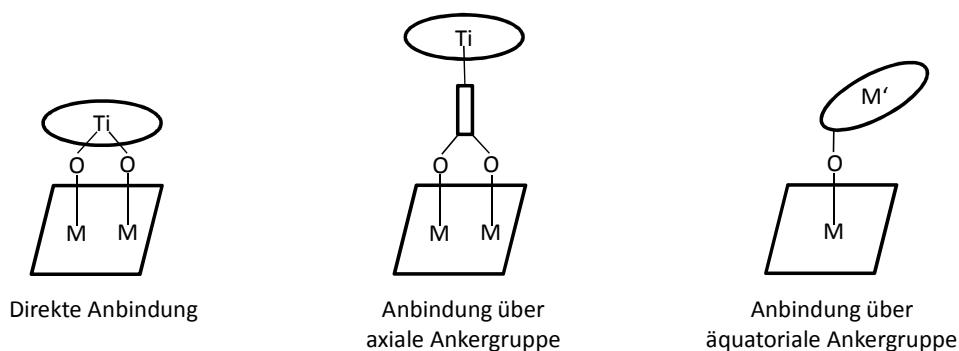


Abbildung 82: Möglichkeiten zur Anbindung von Porphyrainen an oxidische Oberflächen. M = Ti, Zn, M' = zweiwertiges Metall (z.B. Zn^{2+}).

2.5.1 Direkte Anbindung des Metallzentrums an das halbleitende Oxid

DARWISH *et al.* konnten zeigen, dass $[PcTi(PhN(CO)NPh)]$ durch die protolytische Abspaltung von Diphenylharnstoff direkt als $[PcTi]^{2+}$ an SiO_2 angebunden wurde.^[31] Eine analoge Anbindung von $[PcTi]^{2+}$ an TiO_2 oder ZnO war somit naheliegend. Lösungen von $[PcTi(PhN(CO)NPh)]$ wurden daher unter verschiedenen Bedingungen mit Glassubstraten umgesetzt, welche mit nanoporösem TiO_2 oder ZnO beschichtet waren. Die TiO_2 -Schichten wurden von Dr. Ingmar Bruder von der Firma BASF zur Verfügung gestellt. Die ZnO -Schichten wurden von Dipl. Phys. Max Beu in der AG SCHLETTWEIN am Institut für angewandte Physik der Justus-Liebig-Universität Gießen nach der Methode von YOSHIDA *et al.* gefertigt.^[223] Als protolyselabile Pc#-Verbindung wurde $[Pc^{\#}Ti(OtBu)_2]$ eingesetzt. Die Bedingungen sind in Tabelle 23 zusammengefasst. Allerdings konnte in keinem Fall eine Einfärbung der Oxidschichten durch die Anbindung des Chromophors erreicht werden. In den folgenden Experimenten wurde daher die Anbindung von Farbstoffen über axiale Ankergruppen untersucht.

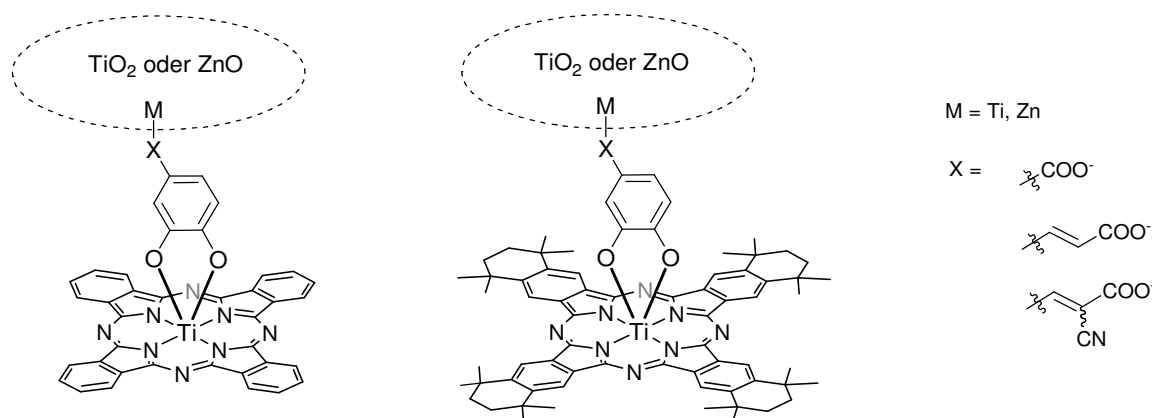
Tabelle 23: Versuche zur direkten Anbindung von $[\text{PcTi}]^{2+}$ und $[\text{Pc}^{\#}\text{Ti}]^{2+}$ an nanoporöses TiO_2 oder ZnO .*

	Farbstoff	Lösungsmittel	Temperatur	Dauer
TiO_2	$[\text{PcTi}(\text{PhN}(\text{CO})\text{NPh})]$	CNP^{\dagger}	60 °C	3 h
	$[\text{PcTi}(\text{PhN}(\text{CO})\text{NPh})]$	CNP	60 °C	3 h
	$[\text{PcTi}(\text{PhN}(\text{CO})\text{NPh})]$	CNP	60 °C	5 h
	$[\text{PcTi}(\text{PhN}(\text{CO})\text{NPh})]$	CNP	100 °C	1 h
	$[\text{PcTi}(\text{PhN}(\text{CO})\text{NPh})]$	CNP	150 °C	18 h
	$[\text{PcTi}(\text{PhN}(\text{CO})\text{NPh})]$	DMF	80 °C	3 h
	$[\text{Pc}^{\#}\text{Ti}(\text{OtBu})_2]$	Tol/THF	R.T.	1 h
ZnO	$[\text{PcTi}(\text{PhN}(\text{CO})\text{NPh})]$	PhCl	60 °C	1 h

* Zur Anbindung an TiO_2 wurden 0.1 mM Lösungen angesetzt und für 1 h bei der Reaktionstemperatur gesättigt. Danach wurde durch einen Spritzenfilter (Porengröße: 0.45 μm) filtriert, um ungelöste Partikel zu entfernen. Zur Anbindung an ZnO wurde nach derselben Vorgehensweise eine 0.5 mM Lösung angesetzt. \dagger In diesem Fall wurde die gesättigte Lösung auf das doppelte Volumen verdünnt.

2.5.2 Anbindung von Titanphthalocyaninen über axiale Ankergruppen

Für die Anbindung von Titanphthalocyaninen über axiale Ankergruppen an oxidische Oberflächen eignen sich die in Abschnitt 2.2.1.9 vorgestellten funktionalisierten Catecholatkomplexe. Die Verbindungen verfügen über Carboxylat- oder Cyanoacrylatankergruppen, welche über unterschiedlich lange konjugierte Systeme mit dem Zentralmetall verbunden sind. In Abbildung 83 ist die mögliche Anbindung der Catecholatkomplexe an oxidische Oberflächen gezeigt. Die $\text{Pc}^{\#}$ -Verbindungen sollten hierbei verglichen mit den analogen Pc -Verbindungen weniger stark aggregieren, wodurch unerwünschte Desaktivierungsprozesse minimiert werden sollten.

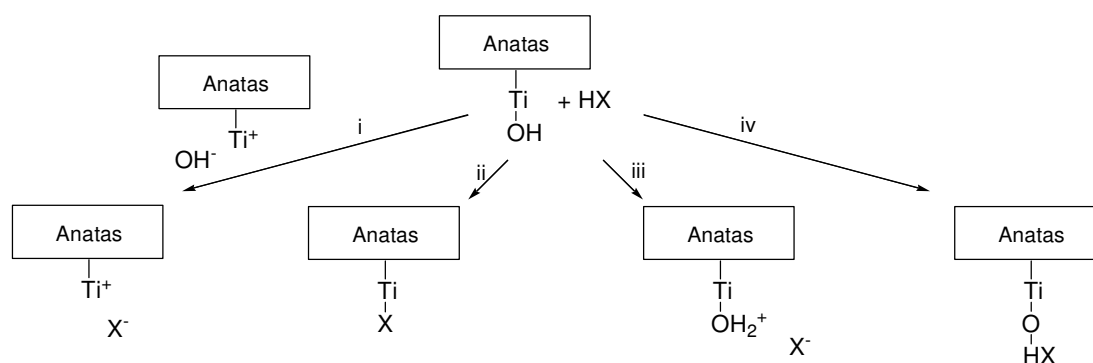

Abbildung 83: Anbindung von Titancatecholatkomplexen an TiO_2 oder ZnO .

2.5.2.1 Anbindung von Ankergruppen an TiO_2 (Anatas)

Im Folgenden wird kurz näher auf die Bindung der Ankergruppen sowie den Elektronentransport zu Titandioxid eingegangen. Es ist zu beachten, dass die Oberfläche von TiO_2 durch Adsorption von Wasser durch OH-Gruppen abgesättigt wird. Der Charakter der Ti-O-Bindungen liegt zwischen dem rein ionischer und rein kovalenter Bindungen.^[224] Die

OH-Gruppen können hierbei sowohl sauer als auch basisch reagieren, wobei die TiO_2 -Modifikation Anatas insgesamt annähernd neutral reagiert.^[225]

Für die Adsorption einer Säure an TiO_2 wurden vier verschiedene Möglichkeiten diskutiert, welche in Schema 78 dargestellt sind.^[225] Über Reaktionspfad i) werden zunächst OH-Gruppen abgespalten und befinden sich in als diffuse Anionenwolke in der Nähe der positiven Oberfläche. Nun kann ein Anionenaustausch mit X^- aus einer Säure HX ablaufen, wobei eine eher ionische Wechselwirkung mit der Oberfläche besteht. Dieser Reaktionspfad scheint allerdings im Fall eines amphoteren bis sauren Metalloxids wie Anatas eher unwahrscheinlich zu sein. Bei Reaktion ii) erfolgt der Anionenaustausch an der Oberfläche und X^- wird eher kovalent an Titan gebunden. Durch Protonierung eines Sauerstoffatoms an der Oberfläche durch HX kann nach Reaktionspfad iii) eine ionische Wechselwirkung zu den Anionen X^- auftreten. Außerdem kann HX entsprechend der Reaktion iv) über Wasserstoffbrücken an die Oberfläche gebunden werden.



Schema 78: Diskutierte Reaktionen von Säuren HX mit TiO_2 (Anatas). i: Dissoziation einer OH-Gruppe, Austausch gegen X^- . ii: Austausch von OH^- gegen X^- an der Oberfläche. iii: Protonierung von OH^- . iv: Anbindung von HX durch Wasserstoffbrücken.

Für Carbonsäuren und Phosphorsäure konnte gezeigt werden, dass die Anionen der Säuren an Anatas gebunden werden.^[225] Für Essigsäure konnte anhand der symmetrischen und asymmetrischen C-O-Streckschwingungen das Vorliegen von Actetationen IR-spektroskopisch bestätigt werden. Die Adsorption durch Wasserstoffbrückenbindungen nach Reaktion iv) in Schema 78 konnte somit ausgeschlossen werden. Die Bindung der Anionen an die Oberfläche konnte jedoch weder als rein ionisch (Reaktionen i) und iii)) noch als rein kovalent (Reaktion ii)) beschrieben werden.

Zur Anbindung von Farbstoffen an TiO_2 werden meist Carboxylatgruppen verwendet. Dabei sind drei unterschiedliche Anbindungsmodi möglich (Abbildung 84).^[136, 226] Die monodentaten, chelatisierenden und bidentaten Bindungsmodi können hierbei IR-spektroskopisch anhand der symmetrischen und asymmetrischen C-O-Streckschwingungen unterschieden werden. NEZEERUDDIN *et al.* fanden hierbei, dass die bidentate Variante die stabilste Anbindung sowie den effizientesten Elektronentransfer ermöglicht.^[226]

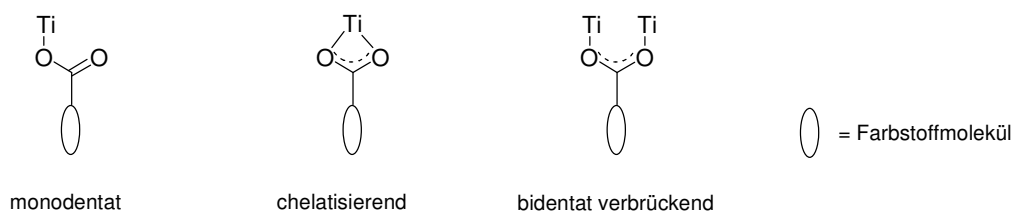


Abbildung 84: Anbindung von Farbstoffmolekülen an TiO_2 über Carboxylatanker.

2.5.2.2 Anbindung von Pc- und Pc[#]-Titanocatecholaten an TiO_2

Zur Anbindung der Pc- und Pc[#]-Titanocatecholate an TiO_2 wurde ein mit nanoporösem TiO_2 beschichtetes CTO-Glassubstrat^[227] für drei Stunden in PhCl-Lösungen der Farbstoffe gelegt. Es wurden die carboxylatfunktionalisierten Komplexe $[\text{PcTi}(\text{Cat}^{\text{xxii}})]$, $[\text{Pc}^{\#}\text{Ti}(\text{Cat}^{\text{xxii}})]$, $[\text{PcTi}(\text{Cat}^{\text{xxiii}})]$, $[\text{PcTi}(\text{Cat}^{\text{xxiv}})]$ und $[\text{Pc}^{\#}\text{Ti}(\text{Cat}^{\text{xxiv}})]$ eingesetzt. Die Anbindung der Chromophore an das Titanoxid konnte anhand der Grünfärbung des Substrats erkannt werden (Abbildung 85).

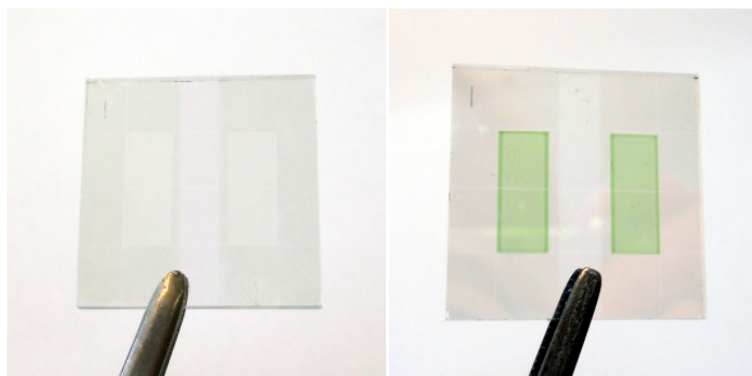


Abbildung 85: Links: unbehandeltes TiO_2 -Substrat. Rechts: TiO_2 -Substrat nach Anbindung von $[\text{PcTi}(\text{Cat}^{\text{xxiv}})]$.

Um zu überprüfen, ob die angebundenen Farbstoffmoleküle auf der TiO_2 -Oberfläche aggregieren, wurden UV/Vis-Messungen der Substrate aufgenommen und mit den Lösungsspektren der Farbstoffe verglichen. Eine Aggregation der Moleküle führt hierbei zu einer Verbreiterung der Q-Bande.^[193, 194, 228] In Abbildung 86 sind die Spektren von $[\text{PcTi}(\text{Cat}^{\text{xxiv}})]$ und $[\text{Pc}^{\#}\text{Ti}(\text{Cat}^{\text{xxiv}})]$ gezeigt. Für die unsubstituierte Verbindung $[\text{PcTi}(\text{Cat}^{\text{xxiv}})]$ tritt im Festkörper eine Verbreiterung der Q-Bande auf, was auf die unerwünschte Aggregation der Moleküle schließen lässt. Für die substituierte Verbindung $[\text{Pc}^{\#}\text{Ti}(\text{Cat}^{\text{xxiv}})]$ entspricht das Festkörperspektrum hingegen weitestgehend dem Lösungsspektrum. Der sterische Anspruch des Liganden verhindert somit erfolgreich die Aggregation der Moleküle. Es ist daher anzunehmen, dass im Fall des mit $[\text{Pc}^{\#}\text{Ti}(\text{Cat}^{\text{xxiv}})]$ beschichteten TiO_2 -Substrats weniger unerwünschte Desaktivierungsprozesse in der Farbstoffsolarzelle auftreten als für das mit $[\text{PcTi}(\text{Cat}^{\text{xxiv}})]$ beschichtete Substrat.

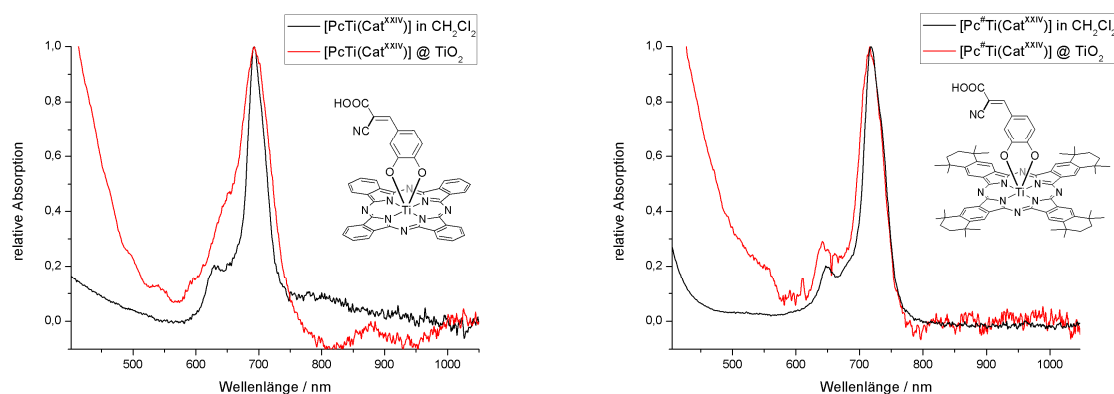


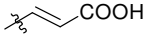
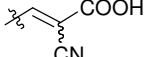


Abbildung 86: Vergleich der UV/Vis-Spektren von [PcTi(Cat^{XXIV})] und [Pc[#]Ti(Cat^{XXIV})] in Lösung und auf TiO₂.

Die beschichteten TiO₂-Substrate wurden von Dr. Ingmar Bruder in der Firma BASF zu Solarzellen zusammengebaut. Hierzu wurden eine Metallkathode sowie ein Redoxmediator verwendet. Die fertigen DSSCs wurden anschließend bestrahlt, um die Strom-Spannungskurve zu messen und daraus die Effizienz η zu berechnen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 24 zusammengefasst. Um vergleichen zu können, welche Werte durch die Adsorption von Farbstoffen ohne Ankergruppe erreicht werden können, wurden auch die *tert*butylsubstituierten Verbindungen [PcTi(Cat^{XXI})] und [Pc[#]Ti(Cat^{XXI})] getestet.

Tabelle 24: Effizienzen η und elektrische Kenngrößen der TiO₂-Farbstoffsolarzellen.*

Ankergruppe	Farbstoff	I_{SC} / mA/cm ²	V_{OC} / mV	FF [%]	η [%]
	[PcTi(Cat ^{XXI})]	0.01	40	17	0.0001
	[Pc [#] Ti(Cat ^{XXI})]	0.01	120	33	0.0004
	[PcTi(Cat ^{XXII})]	0.02	160	38	0.0012
	[Pc [#] Ti(Cat ^{XXII})]	0.04	220	39	0.0034
	[PcTi(Cat ^{XXIII})]	0.02	180	37	0.0027
	[PcTi(Cat ^{XXIV})]	0.03	180	33	0.0018
	[Pc [#] Ti(Cat ^{XXIV})]	0.03	60	22	0.0004

* Zur Anbindung wurden die TiO₂-Substrate für 3 h bei Raumtemperatur in 0.1 mM Chlorbenzollösungen der Komplexe gelegt.

Wie sich an den niedrigen Werten für η erkennen lässt, konnten durch die axiale Anbindung der Titanphthalocyanine an TiO₂ keine effizienten Solarzellen erhalten werden. Die Werte für I_{SC} und V_{OC} sind ebenfalls sehr niedrig, weshalb ein Vergleich der Werte durch die geringe Messgenauigkeit erschwert wird. Dennoch kann festgehalten werden, dass die Werte für die Verbindungen mit Ankergruppen generell höher sind als diejenigen der *tert*butylsubstituierten Verbindungen [PcTi(Cat^{XXI})] und [Pc[#]Ti(Cat^{XXI})]. Somit kann eine rein physikalische Adsorption der Farbstoffe auf der Oberfläche ausgeschlossen werden. Ein generell positiver Effekt durch die verringerte Aggregation in den Pc[#]-Verbindungen lässt sich hingegen nicht nachweisen. Während die höhere Effizienz von [Pc[#]Ti(Cat^{XXII})]

($\eta = 0.0034\%$) gegenüber $[\text{PcTi}(\text{Cat}^{\text{xxii}})]$ ($\eta = 0.0012\%$) den Erwartungen entspricht, wurde für die Cyanoacrylatverbindungen $[\text{PcTi}(\text{Cat}^{\text{xxiv}})]$ und $[\text{Pc}^{\#}\text{Ti}(\text{Cat}^{\text{xxiv}})]$ ein gegenteiliger Trend gefunden ($\eta = 0.0018\%$ bzw. 0.0004%). Ebenso entspricht es nicht den Erwartungen, dass die Effizienz der Vinylcarbonsäure $[\text{PcTi}(\text{Cat}^{\text{xxiii}})]$ ($\eta = 0.0027\%$) höher ist als die der Carbonsäure $[\text{PcTi}(\text{Cat}^{\text{xxii}})]$ ($\eta = 0.0012\%$). Aufgrund des größeren Abstands zwischen dem Chromophor und dem TiO_2 wäre ein gegenteiliger Effekt zu erwarten. Zusammenfassend lässt sich also festhalten, dass durch die axiale Anbindung von Titanphthalocyaninen funktionsfähige Solarzellen hergestellt werden konnten. Da in allen Fällen sehr geringe Effizienzen erreicht wurden, ist ein qualitativer Vergleich des Einflusses der Ankergruppen und Liganden an dieser Stelle nicht möglich.

Die Carbonsäureverbindung $[\text{Pc}^{\#}\text{Ti}(\text{Cat}^{\text{xxii}})]$ ist in ihrer Struktur sowie ihren elektronischen Eigenschaften mit der literaturbekannten Verbindung $[(t\text{Bu})_4\text{PcTi}(\text{Cat}^{\text{xxii}})]$ vergleichbar (Abbildung 87).^[145] Diese Verbindung wurde ebenfalls als Sensibilisator in einer DSSC getestet, wobei die Effizienz mit 0.2% um fast zwei Größenordnungen höher ist als für $[\text{Pc}^{\#}\text{Ti}(\text{Cat}^{\text{xxii}})]$. Allerdings wurde für die Herstellung der DSSC ein TiO_2 -Film mit einer Schichtdicke von $4\text{--}8\text{ nm}$ verwendet.^[229] Die unterschiedlichen Effizienzen lassen sich somit durch die unterschiedlichen Zellaufbauten erklären. PALOMARES *et al.* konnten durch semiempirische Berechnung der HOMO- und LUMO-Geometrien bestimmen, dass der Abstand zwischen dem Chromophor und der TiO_2 -Oberfläche mit 12 \AA recht groß ist. Da die am Elektronentransfer beteiligten HOMO- und LUMO-Niveaus auf dem makrozyklischen System lokalisiert sind, kommt es zu keiner günstigen Orbitalwechselwirkung mit dem Halbleiter. Dies verhindert die effiziente Elektronenübertragung aus dem S_1 -Niveau in das Leitungsband von TiO_2 .^[145] Der Abstand zwischen dem aromatischen System und der Halbleiteroberfläche wird durch den Catecholatligenanden bestimmt und erklärt, warum mit den getesteten Catecholatokomplexen keine hohen Effizienzen erreicht wurden. Grundsätzlich scheint die synthetisch aufwändigere äquatoriale Anbindung der Chromophore bessere Effizienzen zu liefern.^[144]

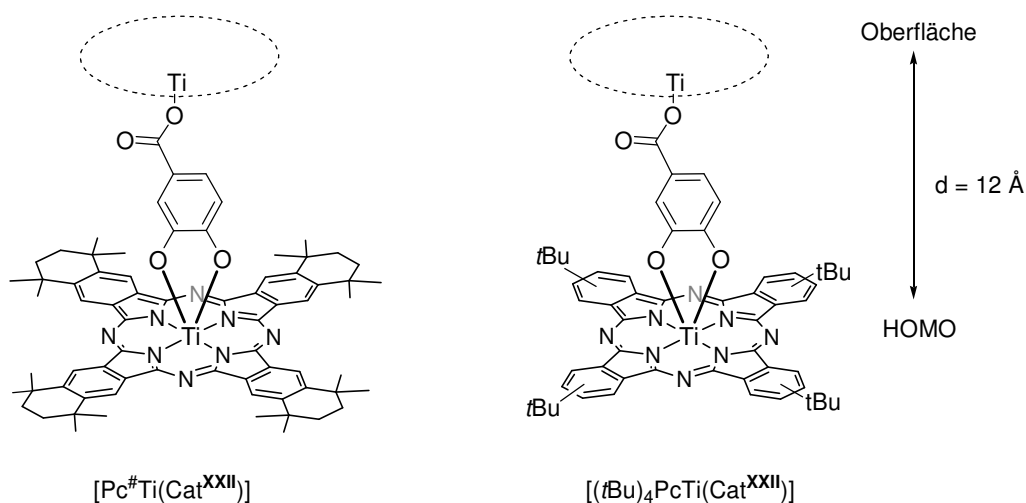


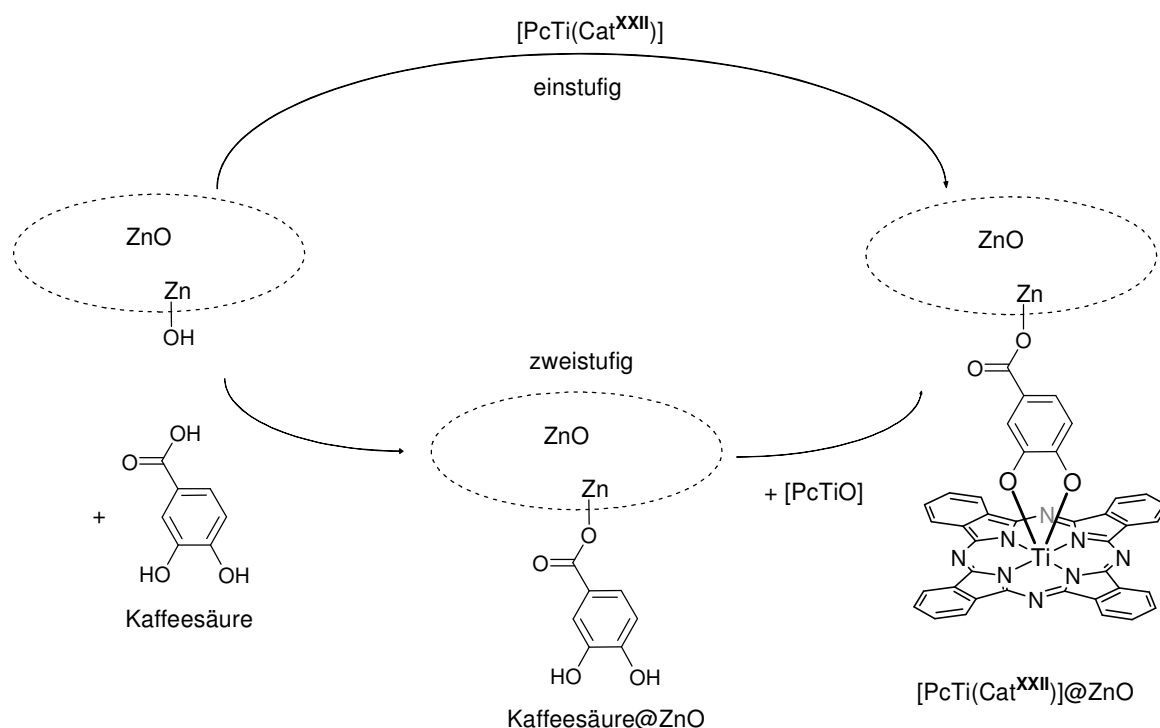
Abbildung 87: Anbindung von $[\text{Pc}^{\#}\text{Ti}(\text{Cat}^{\text{xxii}})]$ und $[(t\text{Bu})_4\text{PcTi}(\text{Cat}^{\text{xxii}})]$ ^[145] an TiO_2 . Der Abstand zwischen der Oberfläche und dem HOMO des Chromophors wird durch den Catecholatligenanden bestimmt.

2.5.2.3 Anbindung von Pc- und Pc[#]-Titanocatecholaten an ZnO

Neben Titanoxid ist auch Zinkoxid ein geeignetes halbleitendes Oxid für die Anwendung in Farbstoffsolarzellen. Die beiden Oxide besitzen vergleichbare Bandlücken (TiO_2 (Anatas): 3.2 eV,^[136] TiO_2 (Rutil): 3.0 eV,^[136] ZnO : 3.37 eV^[230]), weisen aber auch entscheidende Unterschiede auf.^[136] ZnO verfügt in der Wurtzitstruktur über eine höhere Elektronenmobilität als TiO_2 , wodurch der Elektronentransport durch das Material begünstigt wird. Nachteilig ist allerdings die geringere chemische Stabilität von ZnO gegenüber Säuren und Basen. Da nanostrukturiertes ZnO unterschiedlicher Morphologien sehr leicht zugänglich ist, wird es immer öfter angewendet und ist derzeit nach TiO_2 das am zweithäufigsten eingesetzte halbleitende Oxid in Farbstoffsolarzellen.

In dieser Arbeit verwendetes Zinkoxid wurde elektrochemisch nach der Methode von YOSHIDA *et al.* auf fluordotiertem Zinnoxid (FTO) abgeschieden.^[223] Die Substrate wurden von Dipl. Phys. Max Beu aus der AG SCHLETTWEIN am Institut für angewandte Physik der Justus-Liebig-Universität Gießen gefertigt, zu Solarzellen verbaut und vermessen.^[231] Zunächst wurde protolyselabiles $[\text{PcTi}(\text{PhN}(\text{CO})\text{NPh})]$ als Vorläufer für die direkte Anbindung des Metallzentrums in $[\text{PcTi}]^{2+}$ eingesetzt (Abbildung 82, S. 131). Allerdings konnte entsprechend den Ergebnissen mit TiO_2 keine Anbindung des Chromophors erreicht werden. Somit wurde in den nachfolgenden Experimenten die Anbindung von PcTi- und Pc[#]Ti-Catecholaten untersucht (Abbildung 83, S. 132).

Zur Anbindung der Chromophore über die axialen Catecholatanke wurden die porösen Zinksubstrate in Chlorbenzollösungen der Komplexe gelegt. Des Weiteren wurde untersucht, ob auch die Anbindung von unkomplexierter Kaffeesäure an ZnO und die nachfolgende Kondensation mit $[\text{PcTiO}]$ oder $[\text{Pc}^{\#}\text{TiO}]$ zur Anbindung der Farbstoffe führt (Schema 79). Hierbei zeigte sich, dass für den unsubstituierten Liganden Pc durch die zweistufige Anbindung ausgehend von Kaffeesäure und $[\text{PcTiO}]$ eine intensivere Färbung des ZnO -Substrats erreicht wurde als durch die einstufige Umsetzung mit $[\text{PcTi}(\text{Cat}^{\text{XXII}})]$. Für den substituierten Liganden Pc[#] wurde hingegen durch die einstufige Umsetzung von ZnO mit einer $[\text{Pc}^{\#}\text{Ti}(\text{Cat}^{\text{XXII}})]$ die intensivere Färbung erreicht. Dies zeigt, dass die Anbindung von Phthalocyanintitanocatecholaten an ZnO prinzipiell sowohl durch die einstufige als auch durch die zweistufige Methode möglich ist.



Schema 79: Möglichkeiten zur Herstellung von $[PcTi(Cat^{XXII})]@ZnO$. Oben: einstufige Anbindung von $[PcTi(Cat^{XXII})]$; unten: Anbindung von Kaffeesäure an ZnO , anschließende Anbindung von $[PcTiO]$ durch Kondensation.

In Abbildung 88 sind die Herstellungsschritte einer funktionsfähigen ZnO -Solarzelle gezeigt. Zunächst wurde das ZnO -beschichtete FTO-Glassubstrat für eine Stunde in eine 0.5 mM Lösung des Farbstoffs gelegt. Das eingefärbte Substrat und eine Platinkathode wurden anschließend mit Kupferkontakten versehen. Anode und Kathode wurden mit einem konstanten Abstand von 20 μm parallel angeordnet und der Zwischenraum mit einer Lösung des Redoxmediators (0.5 M $(Bu_4N)I$, 0.05 M I_2) im Elektrolyten (MeCN/Ethylencarbonat 1:4) befüllt. Die Zelle wurde in der offenen Bauweise zusammengefügt. Hierbei wird auf das Verkleben der Bauteile verzichtet, sodass die Elemente nach Messung der Strom-Spannungskennlinie wieder getrennt werden können.

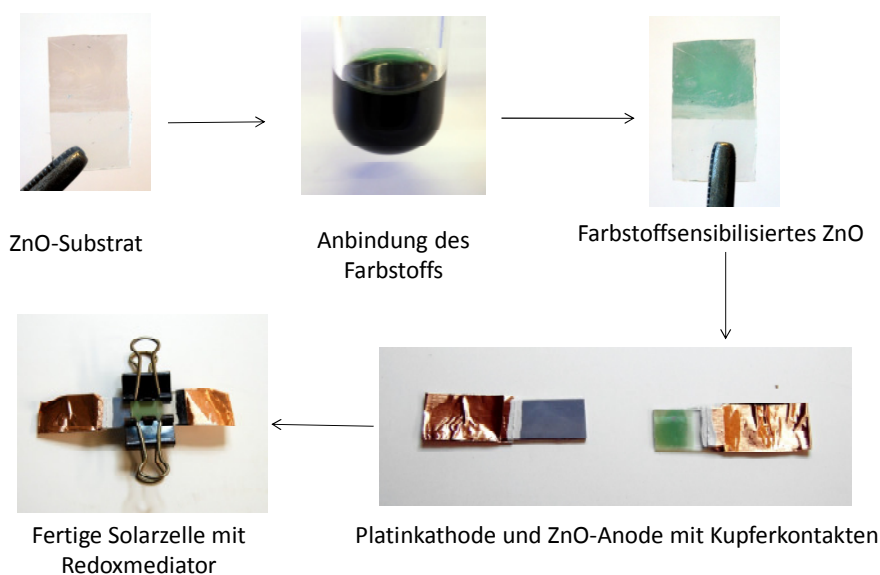


Abbildung 88: Aufbau von ZnO-basierten DSSCs in der offenen Bauweise.

An fertigen Zellen wurden die Strom-Spannungskennlinien im Dunkeln sowie unter Beleuchtung mit einer Xenon-Bogenlampe (Lichtintensität $P_{\text{in}} = 100 \text{ mW/cm}^2$) gemessen. In Abbildung 89 sind beispielhaft die Kennlinien von $[\text{PcTi}(\text{Cat}^{\text{XXII}})]@\text{ZnO}$ im Dunkeln sowie unter Beleuchtung ($P_{\text{in}} = 100 \text{ mW/cm}^2$) dargestellt. Es wird deutlich, dass nur für die beleuchtete Zelle ein signifikanter Stromfluss auftritt, was den Erwartungen für eine DSSC entspricht. Aus den Schnittpunkten der Kurve der beleuchteten Zelle mit den X- und Y-Achsen wurden die Werte für I_{SC} und V_{OC} bestimmt. Hieraus konnte der Wert für die Effizienz η bestimmt werden.

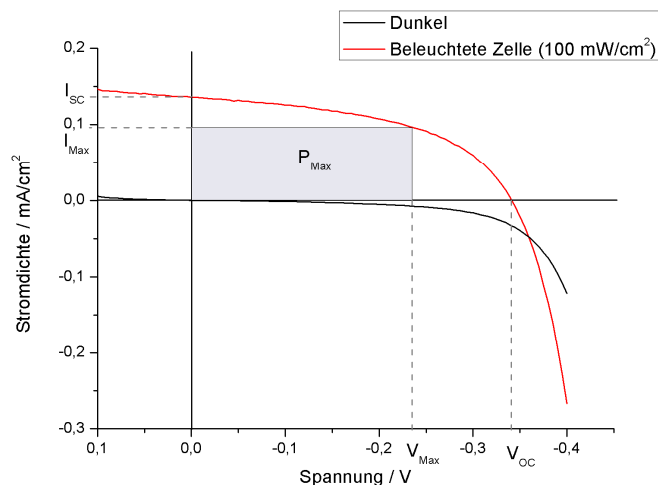

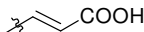
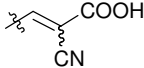


Abbildung 89: Strom-Spannungs-Kennlinie der ZnO-Farbstoffsolarzelle mit $[\text{PcTi}(\text{Cat}^{\text{XXIV}})]$.^[231]

In Tabelle 25 sind die Ergebnisse der Strom-Spannungsmessungen der ZnO-DSSCs zusammengefasst. Zum Vergleich sind auch die Werte für die Effizienzen der TiO_2 -basierten DSSCs angegeben. Es wurden in allen Fällen funktionsfähige Farbstoffsolarzellen erhalten. Bei den Ergebnissen ist zu beachten, dass die Anbindung von $[\text{PcTi}(\text{Cat}^{\text{XXII}})]$ und $[\text{Pc}^{\#}\text{Ti}(\text{Cat}^{\text{XXII}})]$ an leicht inhomogenen ZnO-Schichten durchgeführt wurden. Für die

Anbindung von [PcTi(Cat^{xxiii})], [Pc[#]Ti(Cat^{xxiii})], [PcTi(Cat^{xxiv})] und [Pc[#]Ti(Cat^{xxiv})] wurden homogenere Schichten verwendet, wodurch möglicherweise ein Vorteil in der Effizienz erreicht wurde. Um eine exakte quantitative Vergleichbarkeit der Ergebnisse gewährleisten zu können, sollten alle Experimente an vergleichbaren ZnO-Schichten durchgeführt werden. Da im Rahmen dieser Arbeit allerdings zunächst das Funktionsprinzip der axialen Anbindung von Pc-Titanocatecholaten an ZnO-DSSCs untersucht werden sollte, sind die Ergebnisse dennoch sehr aufschlussreich. Es lässt sich festhalten, dass die in Chlorbenzol nahezu unlöslichen Komplexe [PcTi(Cat^{xxii})] und [PcTi(Cat^{xxiii})] nicht erfolgreich an ZnO angebunden werden konnten. Im Fall des mäßig löslichen Cyanoacrylatkomplexes [PcTi(Cat^{xxiv})] sowie der gut löslichen Pc[#]-Komplexe konnte eine Anbindung der Chromophore aus Chlorbenzollösungen realisiert werden. In diesen Fällen wurden auch funktionsfähige Farbstoffsolarzellen erhalten.

Tabelle 25: Effizienzen η und elektrische Kenngrößen der ZnO-Farbstoffsolarzellen^[231] im Vergleich zu den TiO₂-basierten Zellen.*^[227]

Ankergruppe	Farbstoff	I _{sc} / mA/cm ²	V _{oc} / mV	FF [%]	η [%](ZnO)	η [%](TiO ₂)
	[PcTi(Cat ^{xxiii})]	keine Anbindung				0.0012
	[PcTi(Cat ^{xxii})] [†]	0.05	140	25	0.0018	
	[Pc [#] Ti(Cat ^{xxii})]	0.08	190	31	0.0048	0.0034
	[PcTi(Cat ^{xxiii})]	keine Anbindung				0.0027
	[Pc [#] Ti(Cat ^{xxiii})]	0.07	230	40	0.0061	
	[PcTi(Cat ^{xxiv})]	0.14	340	49	0.0227	0.0018
	[Pc [#] Ti(Cat ^{xxiv})]	0.11	280	43	0.0131	0.0004

* Zur Anbindung wurden die ZnO-Substrate für 1 h bei Raumtemperatur in 0.5 mM Chlorbenzollösungen der Komplexe gelegt.

[†] In diesem Fall wurde die zweistufige Anbindung von Cat^{xxii} und [PcTiO] durchgeführt.

Wie auch im Fall der TiO₂-Substrate wurde in keinem Fall eine Effizienz von über 0.1% erreicht. Der beste Wert wurde mit 0.0227% für den Komplex [PcTi(Cat^{xxiv})] erhalten, in dem der unsubstituierte Pc-Ligand sowie eine Cyanoacrylatankergruppe enthalten sind. Bei den TiO₂-basierten Zellen wurde das beste Ergebnis hingegen für [Pc[#]Ti(Cat^{xxii})] erzielt. Ein generell positiver Effekt der nicht aggregierenden Pc[#]-Liganden lässt sich nicht beobachten, da für [Pc[#]Ti(Cat^{xxiv})] mit 0.0131% eine geringere Effizienz erreicht wurde als für [PcTi(Cat^{xxiv})]. Im Fall der Carbonsäurecatecholate [PcTi(Cat^{xxii})] (0.0018%) und [Pc[#]Ti(Cat^{xxii})] (0.0048%) lieferte dagegen der alkylsubstituierte Pc[#]-Komplex das bessere Ergebnis.

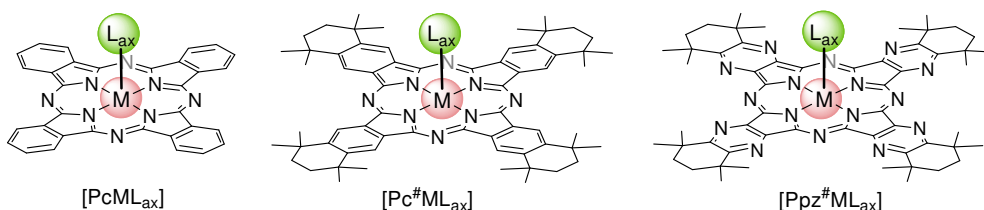
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch die axiale Anbindung von Titanocatecholatokomplexen mit den Liganden Pc und Pc[#] an TiO₂ oder ZnO funktionsfähige Solarzellen aufgebaut werden konnten. Die besten Werte wurden im Fall von TiO₂ mit [Pc[#]Ti(Cat^{xxii})] (0.0034%) erreicht, während im Fall von ZnO [PcTi(Cat^{xxiv})] (0.0227%) die effizienteste Solarzelle lieferte. Somit wurden durch die axiale Anbindung deutlich schlechtere Effizienzen erzielt als durch die von REDDY *et al.* veröffentlichte Anbindung eines

nicht aggregierenden Phthalocyanins über eine äquatoriale Ankergruppe ($\eta = 3.05\%$).^[144] Dies lässt darauf schließen, dass für die Catecholatokomplexe durch den größeren Abstand der π -Systeme zum Halbleiter und die daraus resultierende geringe Orbitalüberlappung die Übertragung eines Elektrons erschwert wird. Die äquatoriale Anbindung von Phthalocyaninen durch ein geeignet funktionalisiertes Ligandsystem ist daher vielversprechender für den Aufbau von effizienten Farbstoffsolarzellen. Die in dieser Arbeit entwickelten Synthesestrategien für unsymmetrisch substituierte, nicht aggregierende Porphyrazine werden daher in Zukunft zur Synthese von unsymmetrisch substituierten Porphyrainen mit äquatorialen Ankergruppen angewendet.^[213] Auf diese Weise soll eine bessere Orbitalüberlappung und somit eine effizientere Elektronenübertragung zum Halbleitermaterial erreicht werden.

Weiterhin könnten die in dieser Arbeit vorgestellten, neuen Verbindungen auch als Sensibilisatoren für andere Solarzellentypen getestet werden. So ist beispielsweise für eine Anwendung in *bulk heterojunction solar cells* keine Ankergruppe zur kovalenten Anbindung des Chromophors nötig. Somit stellen auch die anderen in den Abschnitten 2.2 und 2.3 diskutierten Verbindungen interessante Materialien für zukünftige Experimente dar.

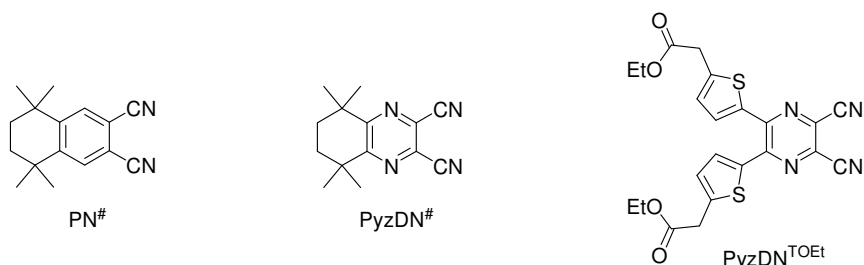
3 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung von Synthesen für neue Phthalocyanine und Porphyrazine sowie die Untersuchung der optischen Eigenschaften dieser Chromophore. Im Fokus standen Variationen am Ligandengerüst sowie die Einführung axialer Liganden am Zentralmetall. Phthalocyanine und verwandte Verbindungen sind interessante Materialien für optoelektronische Anwendungen, wie zum Beispiel Farbstoffsolarzellen (DSSCs), optische Datenspeicherung oder organische Feldeffekttransistoren (OFETs). Durch die Einführung von axialen Ankergruppen konnten einige der neuen Verbindungen als Sensibilisatoren in DSSCs eingesetzt und getestet werden. Des Weiteren wurden auf Basis von $Pc^{\#}$ und $Ppz^{\#}$ unsymmetrische Hybridliganden entwickelt, in denen n Benzoleinheiten und $4-n$ Pyrazineinheiten enthalten sind.



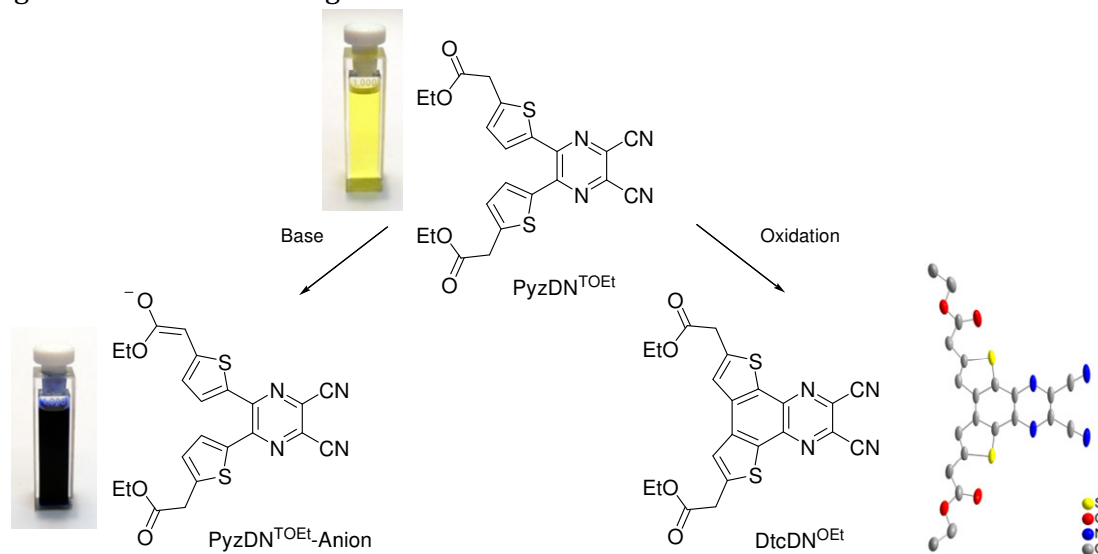
Organische Vorläufer

In Abschnitt 2.1 wird die Synthese von substituierten Phthalonitrilen und Pyrazindinitrilen beschrieben, welche als Vorläufer für die Synthese von Phthalocyaninen und Pyrazinoporphyrainen eingesetzt werden konnten. Die Verbindung $PyzDN^{\#}$ ist strukturell zu $PN^{\#}$ analog und wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals hergestellt sowie vollständig charakterisiert. Als Vorläufer für thiophen- und carboxylfunktionalisierte Porphyrazine wurde das Pyrazindinitril $PyzDN^{TOEt}$ im Rahmen dieser Arbeit dargestellt.



Während $PN^{\#}$ und $PyzDN^{\#}$ chemisch recht stabil sind, ist $PyzDN^{TOEt}$ sowohl gegenüber Basen als auch gegenüber Oxidationsmitteln labil. Die Deprotonierung der CH_2 -Gruppe in α -Stellung zur Carboxylgruppe wurde anhand des drastischen Farbumschlags von gelb ($PyzDN^{TOEt}$) nach blau ($PyzDN^{TOEt}$ -Anion) UV/Vis-spektroskopisch verfolgt. Die Oxidation

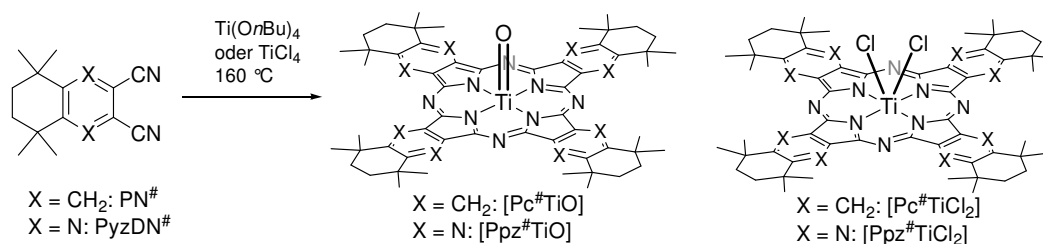
mit Luftsauerstoff führte unter Erweiterung des heteroaromatischen Systems zur Bildung der Dithienochinoxalinverbindung $\text{DtcDN}^{\text{OEt}}$. Die Struktur von $\text{DtcDN}^{\text{OEt}}$ konnte durch Röntgendiffraktometrie belegt werden.



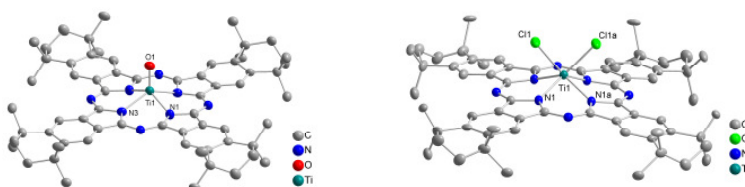
Axial funktionalisierte Porphyrazine

Abschnitt 2.2 behandelt die Synthese von axial funktionalisierten Komplexen der Liganden Pc, $\text{Pc}^\#$ und $\text{Ppz}^\#$. Hierbei wurden die Zentralmetalle Titan, Vanadium, Chrom und Molybdän untersucht.

Analog zu den literaturbekannten Darstellungen von $[\text{PcTiO}]$, $[\text{PcTiCl}_2]$ und $[\text{Pc}^\#\text{TiO}]$ konnten die Verbindungen $[\text{Pc}^\#\text{TiCl}_2]$, $[\text{Ppz}^\#\text{TiO}]$ und $[\text{Ppz}^\#\text{TiCl}_2]$ durch Zyklotetramerisierung von $\text{PN}^\#$ und $\text{PyzDN}^\#$ erstmalig hergestellt und vollständig charakterisiert werden.

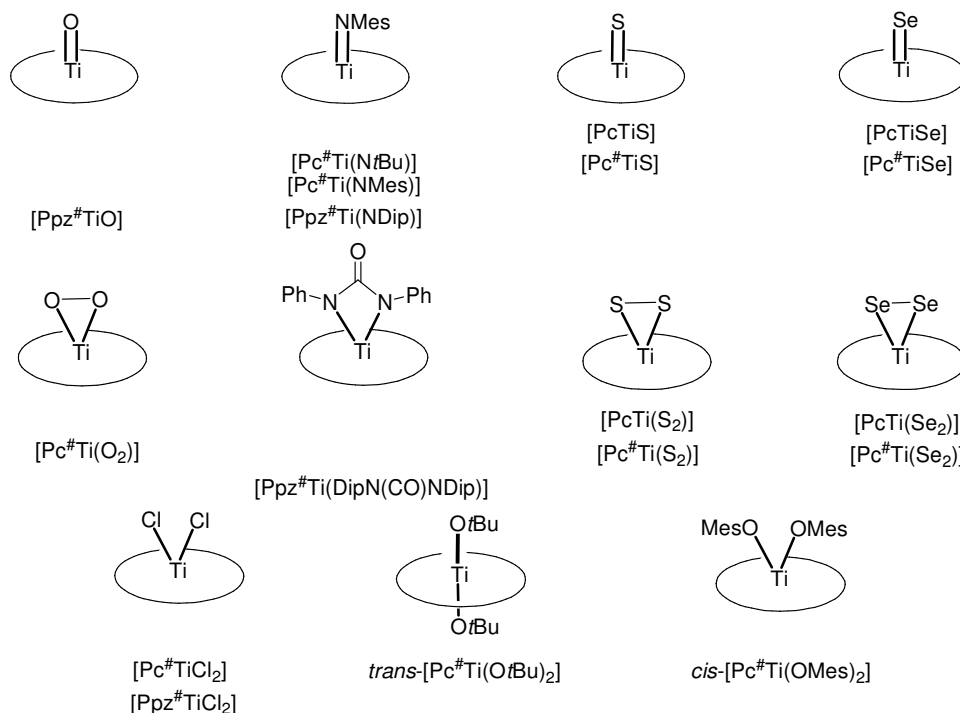


$[\text{Pc}^\#\text{TiO}]$ und $[\text{Pc}^\#\text{TiCl}_2]$ konnten zusätzlich mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht werden und stellen seltene Beispiele von löslichen

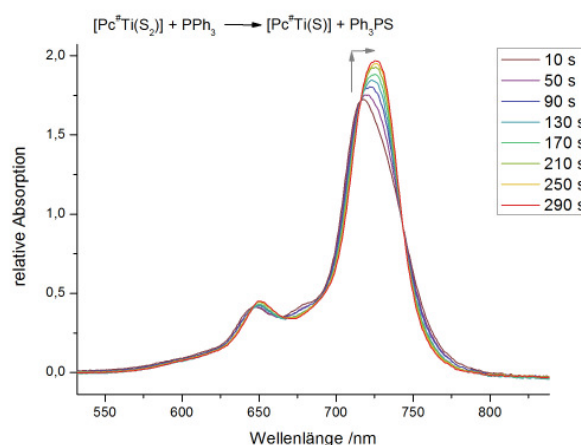


Phthalocyaninen dar, welche durch Röntgendiffraktometrie analysiert werden konnten. Die Anordnung der Moleküle im Festkörper ist hierbei entscheidend für die Halbleitereigenschaften dieser aromatischen Makrozyklen.

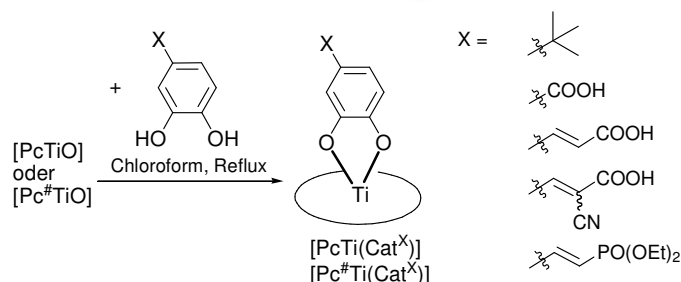
Ausgehend von den erwähnten Titanyl- und Titandichloridverbindungen konnte eine Reihe von axial funktionalisierten Verbindungen dargestellt werden. Den zuvor in der Arbeitsgruppe SUNDERMEYER hergestellten Komplexen des unsubstituierten Liganden Pc (Alkyl- und Arylimido-, Ureato-, Silyloxy-, Sulfido- und Disulfidokomplexe) konnten Alkyl- und Arylimido-, Ureato-, Alkoxido-, Aryloxy-, Peroxy-, Sulfido-, Disulfido-, Selenido- und Diselenidokomplexe der Liganden Pc, Pc[#] und Ppz[#] zur Seite gestellt werden.



In den meisten Fällen wurde kein signifikanter Einfluss des Axialliganden auf die optischen Eigenschaften der Komplexe beobachtet. Im Gegensatz dazu wurde bei der Umsetzung der Disulfido- und Diselenidokomplexe zu den entsprechenden Sulfido- und Selenidokomplexen eine deutliche bathochrome Verschiebung der Q-Banden beobachtet. Dies könnte durch die größere Polarisierbarkeit der weichen Elemente Schwefel und Selen erklärt werden.

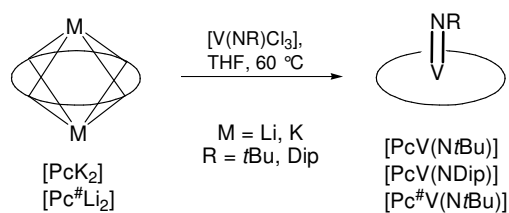


Durch die Reaktion von $[PcTiO]$ und $[Pc^{\#}TiO]$ mit funktionalisierten Catecholen konnte eine Reihe von Catecholatokomplexen dargestellt werden. Einige der neuen

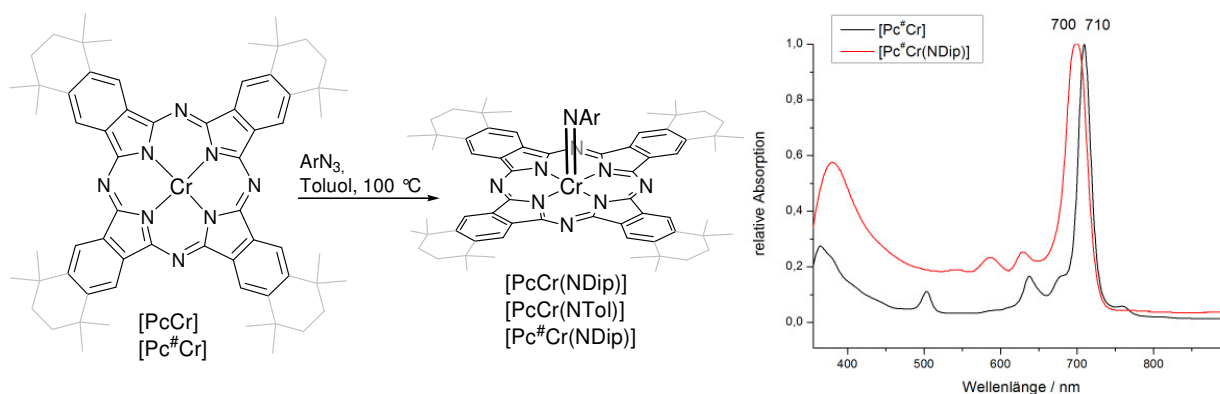


Verbindungen verfügen über axiale Ankergruppen, über die eine kovalente Anbindung der Chromophore an TiO_2 oder ZnO ermöglicht wird.

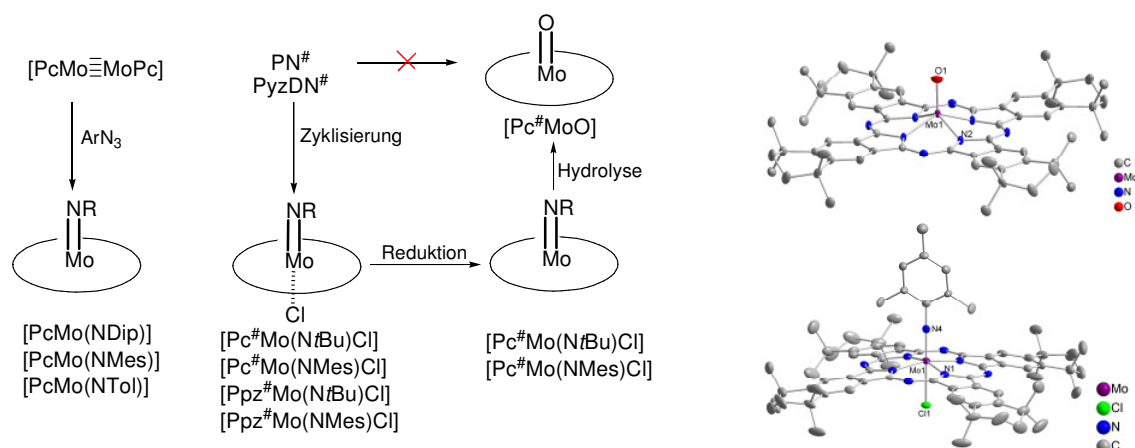
Axial funktionalisierte Vanadiumkomplexe konnten durch Salzeliminierungsreaktionen der deprotonierten Liganden mit $[V(NR)Cl_3]$ erhalten werden. In den erstmalig dargestellten Imidokomplexen $[PcV(NtBu)]$, $[PcV(NDip)]$ und $[Pc^{\#}V(NtBu)]$ liegt das Zentralmetall in der Oxidationsstufe +IV vor, was durch EPR- und UV/Vis-Spektroskopie belegt werden konnte.



Zur Darstellung von Imidochromkomplexen in der Oxidationsstufe +IV wurde eine Synthesestrategie ausgehend von $[PcCr]$ bzw. der neuen Verbindung $[Pc^{\#}Cr]$ entwickelt. Die Cr(II)-Verbindungen wurden durch Oxidation mit Arylaziden in die entsprechenden Imidokomplexe überführt. Die Reaktion konnte UV/Vis-spektroskopisch anhand einer hypsochromen Verschiebung der Q-Banden verfolgt werden.

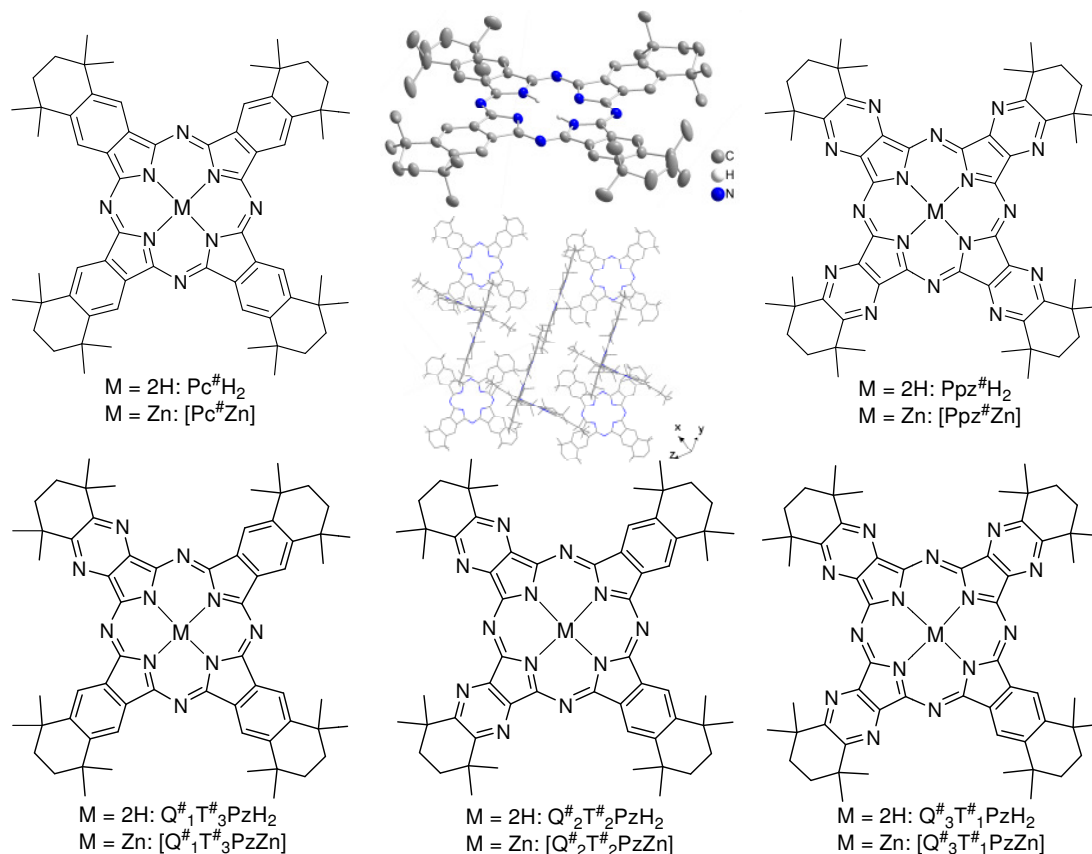


Molybdänimidophthalocyanine konnten mit den Liganden Pc, $Pc^{\#}$ und $Ppz^{\#}$ in den Oxidationsstufen +IV und +V dargestellt werden. Als Ergänzung zu den zuvor in der Arbeitsgruppe SUNDERMEYER dargestellten Komplexen des Typs $[PcMo(NR)Cl]$ konnten Mo(IV)-Verbindungen des Typs $[PcMo(NR)]$ durch Oxidation der Mo(II)-Verbindung $[PcMo \equiv MoPc]$ mit Arylaziden synthetisiert werden. Die löslichen Mo(V)-Verbindungen $[Pc^{\#}Mo(NtBu)Cl]$, $[Pc^{\#}Mo(NMes)Cl]$, $[Ppz^{\#}Mo(NtBu)Cl]$ und $[Ppz^{\#}Mo(NMes)Cl]$ wurden durch Zyklotetramerisierung von $PN^{\#}$ und $PyzDN^{\#}$ in der Gegenwart von $[Mo(NR)_2Cl_2(dme)]$ bei 215 °C dargestellt. Die Struktur der paramagnetischen Verbindungen wurde mittels hochaufgelöster Massenspektrometrie, UV/Vis- und EPR-Spektroskopie aufgeklärt. $[Pc^{\#}Mo(NMes)Cl]$ konnte zusätzlich durch Röntgendiffraktometrie analysiert werden. Durch die Reduktion der Mo(V)-Verbindungen konnten die Mo(IV)-Komplexe $[Pc^{\#}Mo(NtBu)]$ und $[Pc^{\#}Mo(NMes)]$ erhalten werden. Diese d^2 -Verbindungen sind im Gegensatz zu den paramagnetischen Cr(IV)-Komplexen diamagnetisch. Die Hydrolyse dieser Verbindungen ermöglichte den Zugang zu $[Pc^{\#}MoO]$, welches nicht durch Zyklisierung aus $PN^{\#}$ erhalten werden konnte. Auch $[Pc^{\#}MoO]$ konnte mittels Röntgendiffraktometrie analysiert werden.

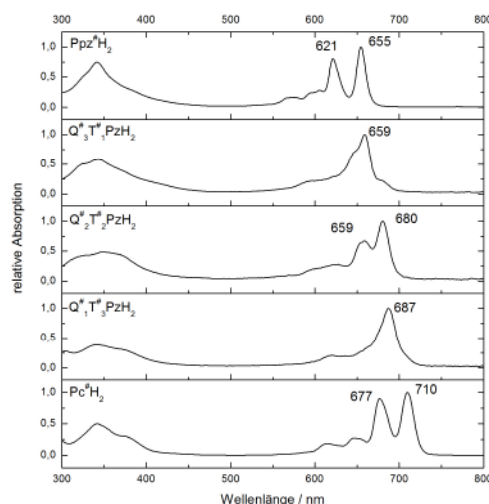


Symmetrische und unsymmetrische Porphyrazine

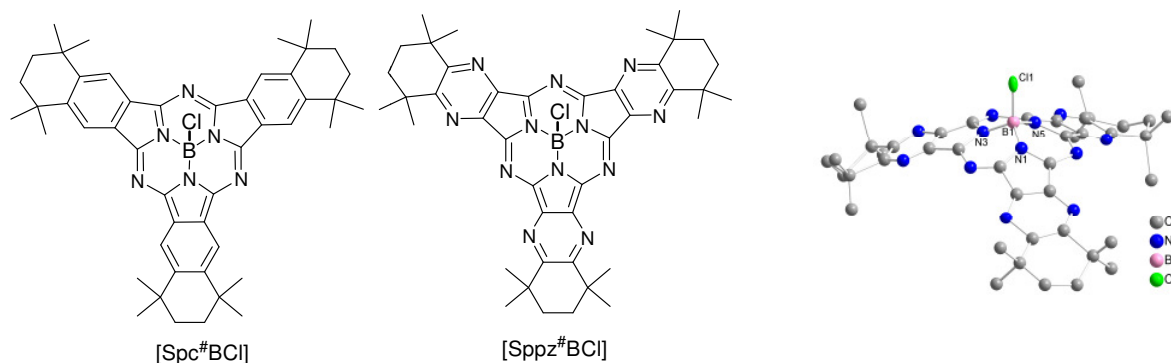
Im Rahmen dieser Arbeit wurden die strukturell zu $Pc^\#H_2$ und $[Pc^\#Zn]$ analogen Pyrazinoporphyrazine $Ppz^\#H_2$ und $[Ppz^\#Zn]$ erstmalig hergestellt und vollständig charakterisiert. $Pc^\#H_2$ konnte außerdem mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht werden. Die planare Struktur des aromatischen Systems entspricht im Wesentlichen den Strukturen des unsubstituierten Liganden PcH_2 . Die Anordnung der Moleküle im Festkörper ist jedoch äußerst ungewöhnlich für Phthalocyanine, da die Makrozyklen um je ca. 90° in alle drei Raumrichtungen gegeneinander verkippt sind.



Des Weiteren wurden die Hybridverbindungen $Q^{\#}_1T^{\#}_3PzH_2$, $Q^{\#}_2T^{\#}_2PzH_2$ und $Q^{\#}_3T^{\#}_1PzH_2$ hergestellt, in denen je n Pyrazineinheiten und $4-n$ Benzoleinheiten an das zentrale Porphyrzingerüst anelliert sind. Die protonierten Liganden sowie die entsprechenden Zinkkomplexe konnten durch Cozyklisierung von $PN^{\#}$ und $PyzDN^{\#}$ oder durch Ringerweiterung der Subporphyrzine $[Spc^{\#}BCl]$ und $[Sppz^{\#}BCl]$ dargestellt werden. UV/Vis-spektroskopisch konnte eine sukzessive Verschiebung der Q-Banden beobachtet werden, welche mit der Anzahl der im Makrozyklus enthaltenen Pyrazineinheiten korreliert.

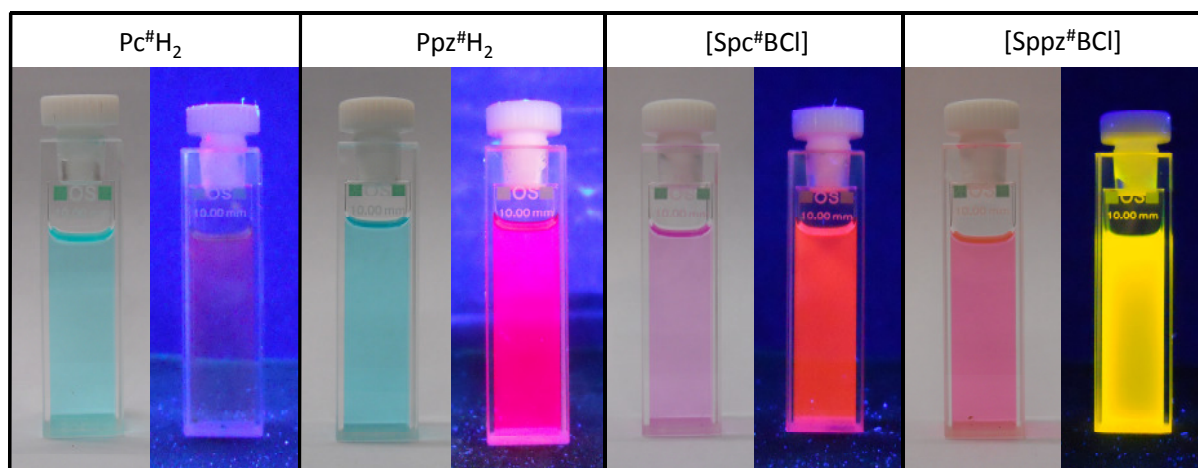


Die Subporphyrzine $[Spc^{\#}BCl]$ und $[Sppz^{\#}BCl]$ wurden als Ausgangsmaterialien für die Hybridverbindungen synthetisiert und vollständig charakterisiert. Die Verbindungen sind ebenso wie Phthalocyanine und Pyrazinoporphyrzine Chromophore, absorbieren aber aufgrund des kleineren, nicht planaren π -Systems Licht im Bereich von 530-580 nm. $[Sppz^{\#}BCl]$ konnte mittels Röntgendiffraktometrie untersucht werden und stellt somit das erste strukturell charakterisierte Subpyrazinoporphyrzin dar. Das zentrale Boratom ist tetraedrisch von dem Chloratom sowie dem makrozyklischen Liganden umgeben, welcher deutlich von der Planarität abweicht.



Fluoreszenzspektroskopie

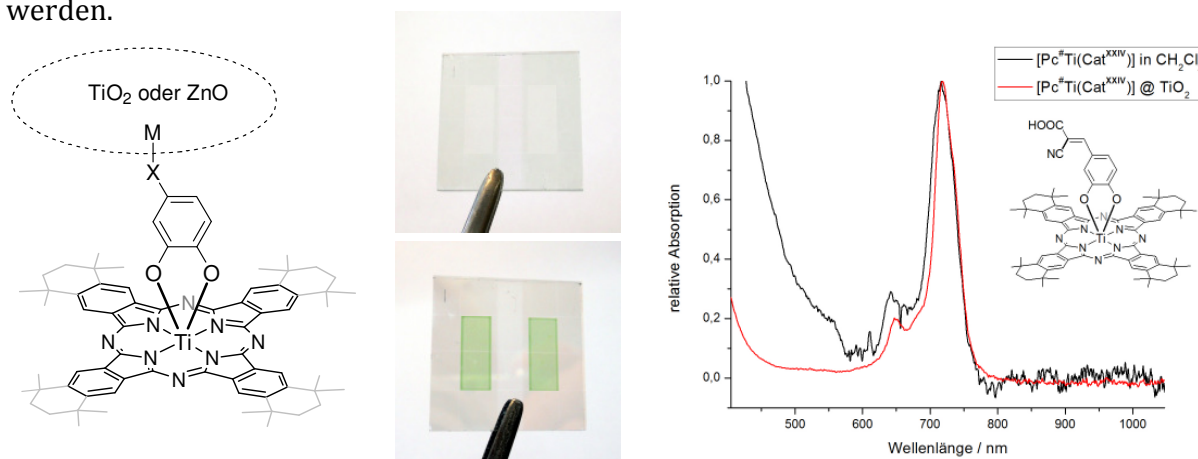
Abschnitt 2.4 behandelt die Fluoreszenzeigenschaften der in Abschnitt 2.3 vorgestellten Chromophore. Alle symmetrischen und unsymmetrischen Verbindungen zeigten in Lösung intensive Fluoreszenz. Während die protonierten Porphyrzine sowie die entsprechenden Zinkkomplexe magentafarben fluoreszieren, emittieren die Subporphyrzine $[Spc^{\#}BCl]$ und $[Sppz^{\#}BCl]$ orangefarbenes bzw. gelbes Licht. Durch Messung der absoluten Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F wurde die stärkste Fluoreszenz für den protonierten Pyrazinoporphyrzinalianden $Ppz^{\#}H_2$ mit $\Phi_F = 0.48$ bestimmt.



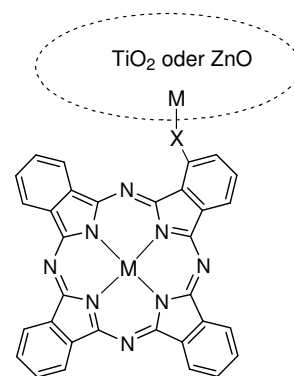
Zur Untersuchung des Schicksals der angeregten Zustände wurden erste Experimente zur Messung der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektren von Pc[#]- und Ppz[#]-Verbindungen im Festkörper durchgeführt. Hierzu wurden Filme von Pc[#]H₂, [Pc[#]Zn], [Pc[#]TiO] und [Spc[#]BCl] sowie Ppz[#]H₂, [Ppz[#]Zn], [Ppz[#]TiO] und [Sppz[#]BCl] auf einem Isolatormaterial und auf halbleitendem TiO₂ untersucht. Erste Ergebnisse lassen erwarten, dass durch diese Methode wertvolle Informationen über den Elektronentransfer von den Farbstoffmolekülen auf Halbleitermaterialien gewonnen werden können. Dies wird in Zukunft zum besseren Verständnis der optoelektronischen Eigenschaften der Verbindungen beitragen und Rückschlüsse auf deren Anwendbarkeit in optoelektronischen Bauteilen wie Farbstoffsolarzellen erlauben.

Anwendung der neuen Verbindungen in Farbstoffsolarzellen

Die in Abschnitt 2.2 vorgestellten Pc und Pc[#]-Titanocatecholatkomplexe mit axialen Carboxylatankergruppen eignen sich als Farbstoffe für DSSCs. Die Verbindungen konnten kovalent an nanoporöses TiO₂ sowie nanoporöses ZnO angebunden werden. Durch UV/Vis-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass im Fall der sterisch anspruchsvollen Pc[#]-Komplexe wesentlich weniger Aggregation der Moleküle auf der Oberfläche des Halbleiteroxids auftritt. Somit können unerwünschte Desaktivierungsprozesse verhindert werden.

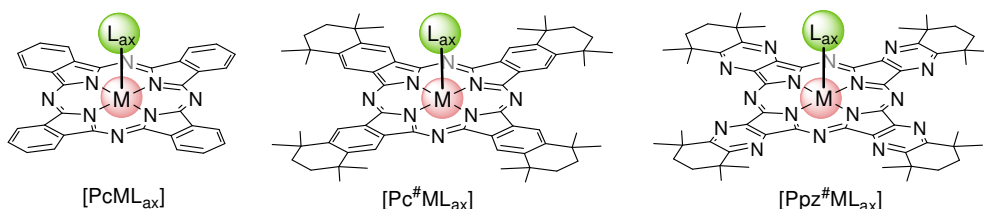


Die erzielten Effizienzen der Farbstoffsolarzellen lagen in allen Fällen unter 0.1%. Dies ist auf eine geringe Orbitalwechselwirkung der aromatischen Systeme mit dem Leitungsband des Metalloxids zurückzuführen. Da die räumliche Entfernung der Orbitale durch die Catecholatligenanden bestimmt wird und nicht reduziert werden kann, werden in zukünftigen Experimenten andere Anbindungsmethoden von Phthalocyaninen und Porphyrainen untersucht. So kann zum Beispiel über eine äquatoriale Anbindung der Chromophore das aromatische System näher an das Halbleitermaterial gebracht werden, wodurch ein effizienterer Elektronenübertrag erreicht werden soll. Zur Herstellung von unsymmetrisch substituierten, mit äquatorialen Ankergruppen versehenen sowie nicht aggregierenden Porphyrainen werden die in Abschnitt 2.3 vorgestellten Methoden angewendet.



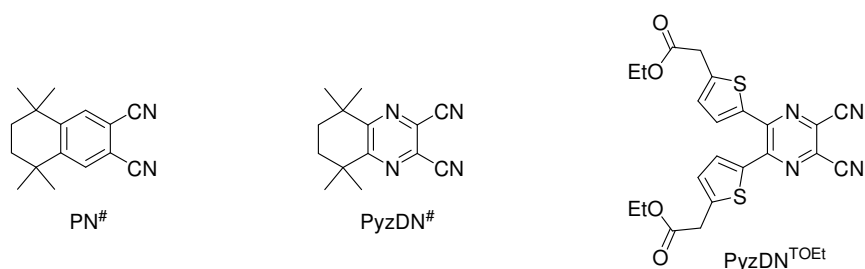
4 Summary

The aim of this work was the development of syntheses for novel phthalocyanines and porphyrazines. The effects of variations on the ligand system as well as the introduction of axial ligands at the metal centre were investigated, and the optical properties of these chromophores were determined. Phthalocyanines and related compounds are interesting materials for optoelectronic applications, such as dye sensitized solar cells (DSSCs), optical data storage or organic field effect transistors (OFETs). The introduction of axial linking groups allowed the application of some of the novel compounds in DSSCs. Furthermore, unsymmetrical hybrid ligands were developed on the basis of $Pc^{\#}$ and $Ppz^{\#}$, bearing n fused benzene moieties and 4- n pyrazine moieties.



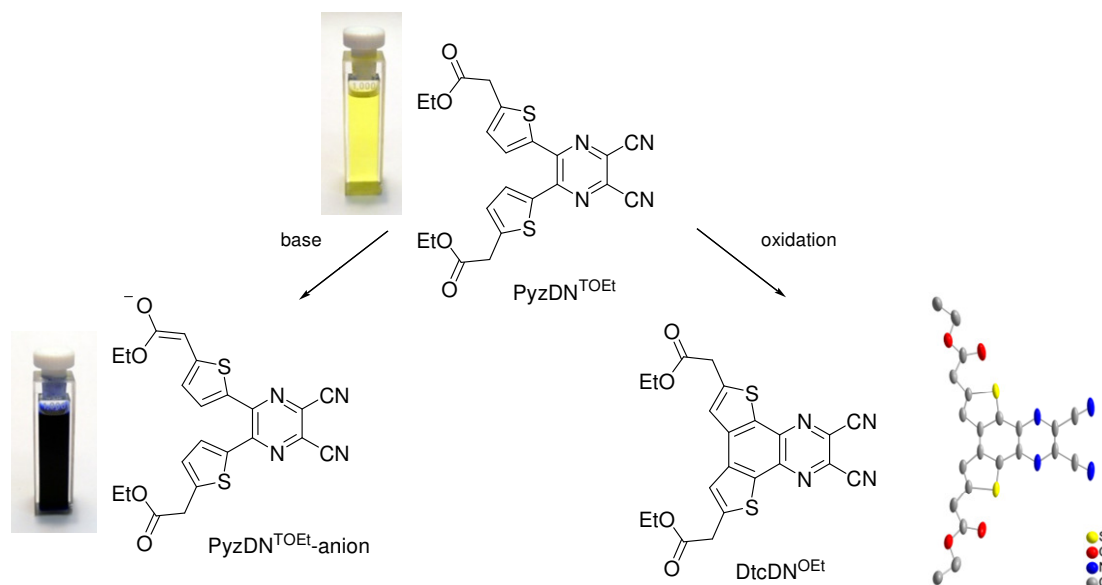
Organic precursors

In section 2.1, the synthesis of substituted phthalonitriles and pyrazine dinitriles is discussed. These dinitriles are precursors for the preparation of substituted phthalocyanines and pyrazinoporphyrazines. The structural analogue of $PN^{\#}$, $PyzDN^{\#}$, was synthesized and fully characterized in this work. Additionally, $PyzDN^{TOEt}$ was prepared as a precursor for thiophene and carboxyl functionalized porphyrazines.



While $PN^{\#}$ and $PyzDN^{\#}$ are chemically quite stable, $PyzDN^{TOEt}$ is unstable towards bases and oxidizing agents. The deprotonation of the CH_2 -group at the α -position of the carbonyl group resulted in a drastic change of colour. The deprotonation of $PyzDN^{TOEt}$ (yellow) to the respective $PyzDN^{TOEt}$ anion (blue) could thus be followed by UV/Vis spectroscopy. The oxidation of $PyzDN^{TOEt}$ by air resulted in the expansion of the heteroaromatic system,

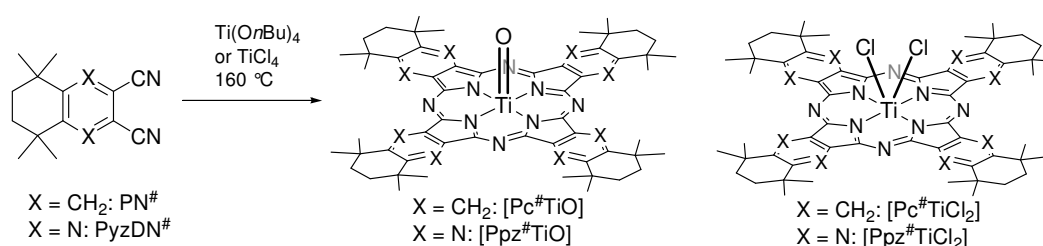
yielding dithienoquinoxaline DtcDN^{OEt}. The structure of DtcDN^{OEt} was confirmed by X-ray diffraction.



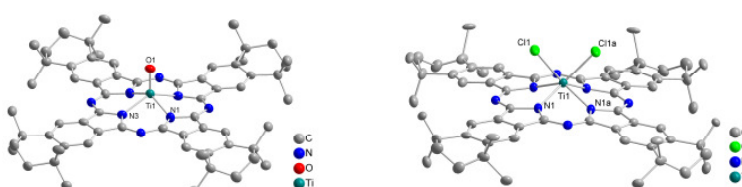
Axially functionalized porphyrazines

In section 2.2, the synthesis of axially functionalized complexes of the ligands Pc, Pc[#] and Ppz[#] is described. Titanium, vanadium, chromium and molybdenum were the central metals investigated.

In analogy to the preparation of [Pc[#]TiO], [Pc[#]TiCl₂] and [Ppz[#]TiO] described in the literature, the novel compounds [Pc[#]TiCl₂], [Ppz[#]TiO] and [Ppz[#]TiCl₂] were prepared by cyclotetramerization of PN[#] and PyzDN[#] and fully characterized.

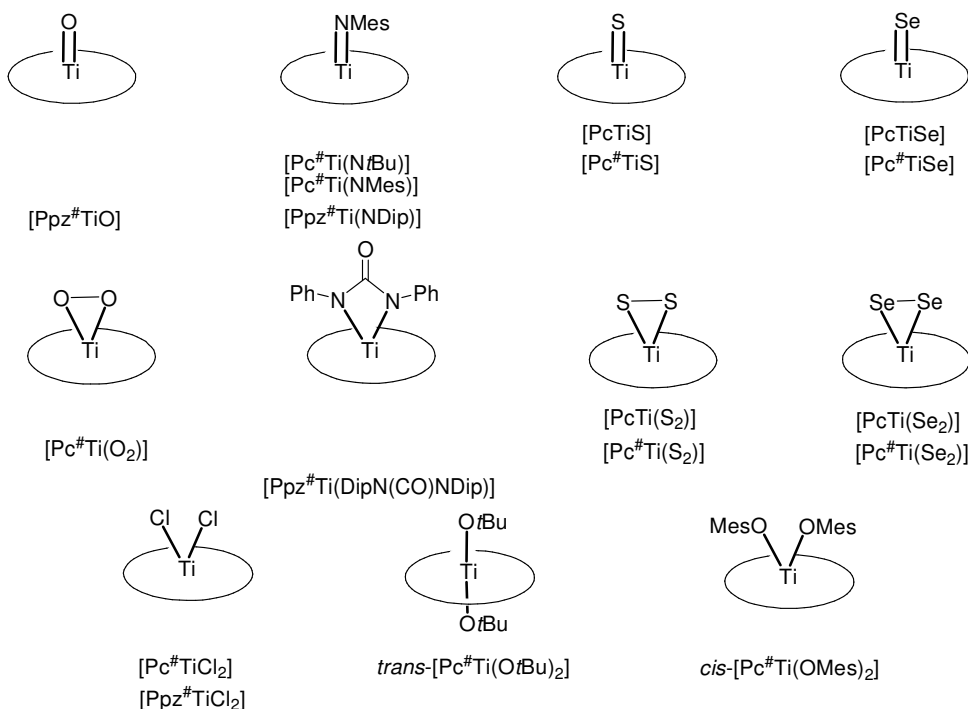


Single crystals of [Pc[#]TiO] and [Pc[#]TiCl₂] could be analyzed by X-ray diffraction. This is of particular interest as only few crystal structures of

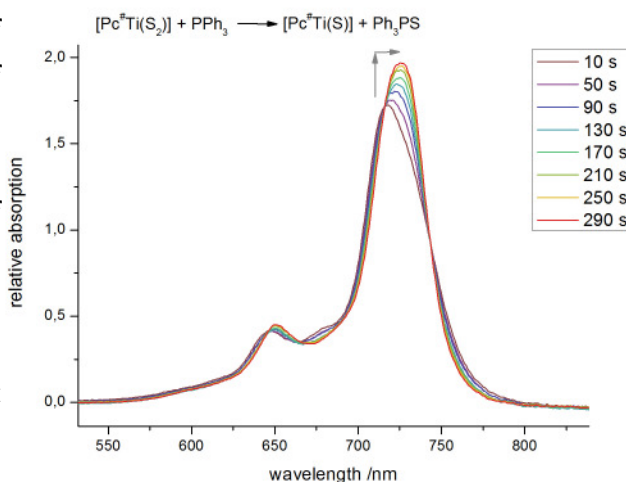


substituted, soluble phthalocyanines are known so far. The arrangement of the molecules in solid state determines the semiconducting properties of these aromatic macrocycles.

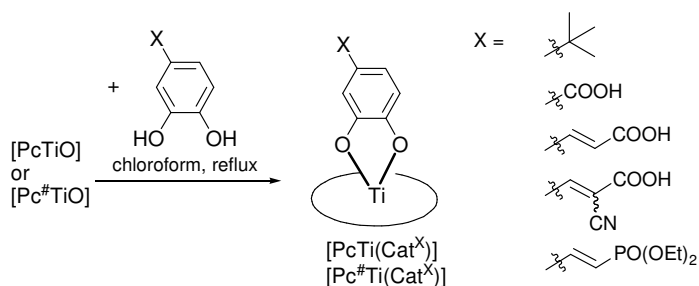
A series of axially functionalized complexes could be synthesized starting from the titanyl and titanium dichlorido complexes mentioned above. In the group of SUNDERMEYER, the syntheses of complexes of the unsubstituted Pc ligand have been previously described (alkyl and aryl imido, ureato, silyloxo, sulfido and disulfido complexes). In addition to this, alkyl and aryl imido, ureato, alkoxido, aryloxo, peroxido, sulfido, disulfido, selenido and diselenido complexes with Pc, Pc[#] or Ppz[#] ligands could be prepared for the first time.



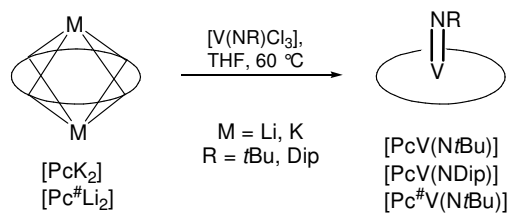
In most cases no significant influence of the axial ligand on the optical properties of the complexes was observed. In contrast to this, a bathochromic shift of the Q-band was observed upon the reduction of disulfido or diselenido complexes to the corresponding sulfido and selenido compounds. This might be attributed to the greater polarizability of the soft elements sulfur and selenium.



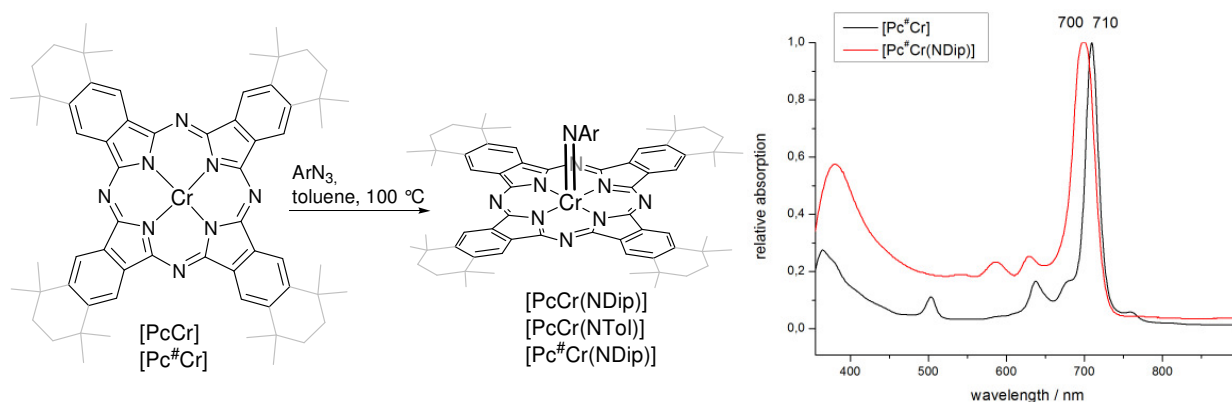
Catecholato complexes bearing functional groups at the axial positions could be obtained by reaction of [PcTiO] and [Pc[#]TiO] with the respective catechols. Some of these complexes contain anchor groups allowing the covalent linking of the chromophores to TiO₂ or ZnO.



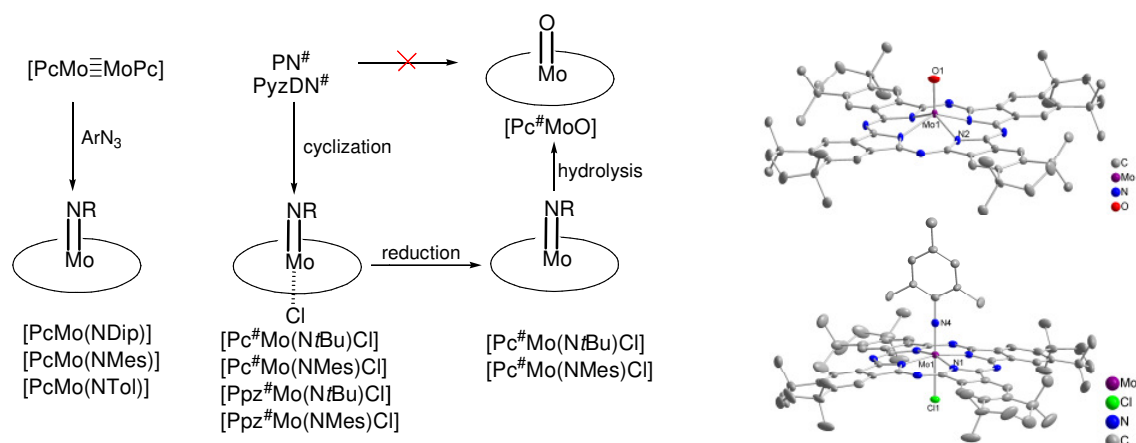
Axially functionalized vanadium complexes could be prepared *via* a salt elimination reaction of deprotonated ligands with $[V(NR)Cl_3]$, yielding the novel imido compounds $[PcV(NtBu)]$, $[PcV(NDip)]$ and $[Pc^{\#}V(NtBu)]$. In these complexes, the central vanadium atom is in the oxidation state +IV. This could be verified by EPR and UV/Vis spectroscopy.



Imido chromium(IV) phthalocyanines could be prepared by a synthetic protocol employing $[PcCr]$ or the novel complex $[Pc^{\#}Cr]$. These Cr(II) compounds could be oxidized by aryl azides yielding the corresponding Cr(IV) imido compounds. Upon oxidation, a hypsochromic shift of the Q-band was observed.

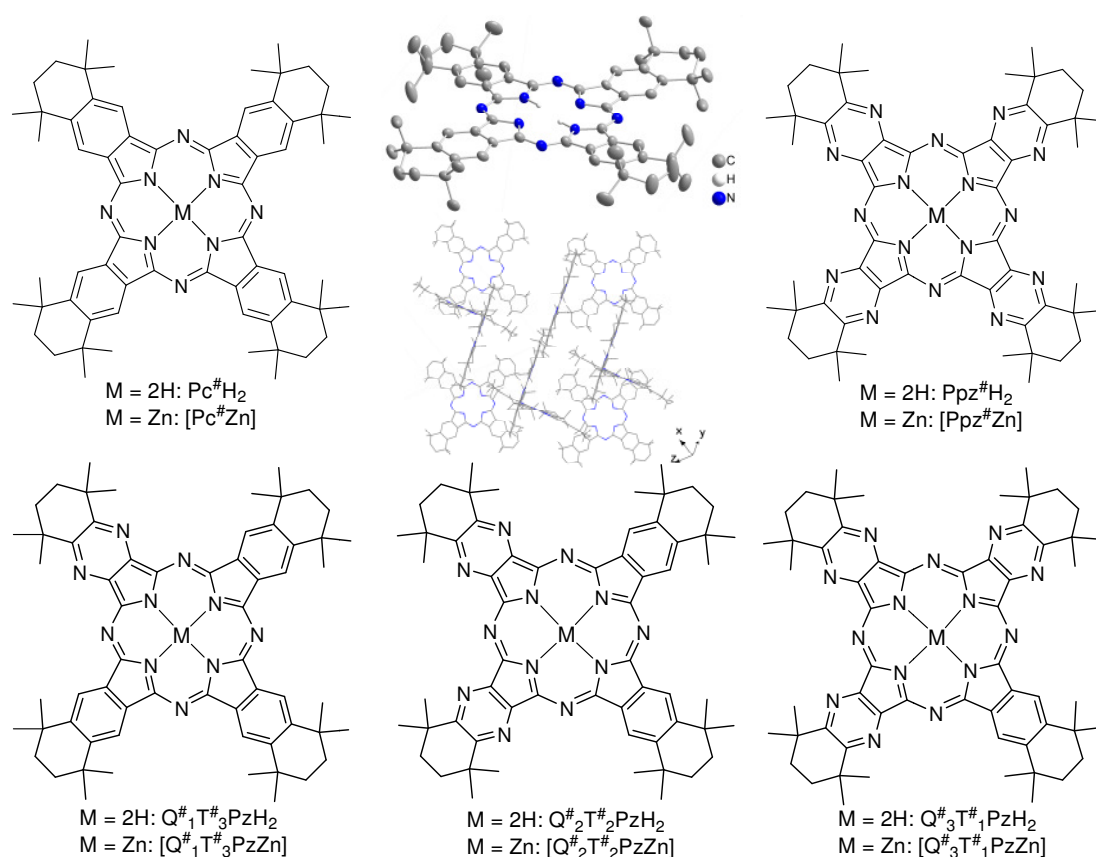


Molybdenum imido porphyrazines could be prepared with the ligands Pc, $Pc^{\#}$ and $Ppz^{\#}$ and in the oxidation states +IV and +V. In addition to complexes of the type $[PcMo(NR)Cl]$ prepared previously in the group of SUNDERMEYER, Mo(IV) imido complexes could be synthesized by oxidation of $[PcMo\equiv MoPc]$ with aryl azides. Soluble Mo(V) complexes $[Pc^{\#}Mo(NtBu)Cl]$, $[Pc^{\#}Mo(NMes)Cl]$, $[Ppz^{\#}Mo(NtBu)Cl]$ and $[Ppz^{\#}Mo(NMes)Cl]$ were prepared by cyclotetramerization of $PN^{\#}$ and $PyzDN^{\#}$ in the presence of $[Mo(NR)_2Cl_2(dme)]$ at 215 °C. The structures of the paramagnetic complexes were verified by high resolution mass spectrometry, UV/Vis and EPR spectroscopy. $[Pc^{\#}Mo(NMes)Cl]$ could also be analyzed by X-ray diffraction. Mo(IV) complexes $[Pc^{\#}Mo(NtBu)]$ and $[Pc^{\#}Mo(NMes)]$ were obtained by reduction of the respective Mo(V) compounds. These d^2 complexes are diamagnetic, which contrasts with the paramagnetic nature of the Cr(IV) imido phthalocyanines. Molybdenum oxido complex $[Pc^{\#}MoO]$ could not be obtained by cyclotetramerization of $PN^{\#}$, but is accessible *via* selective hydrolysis of the imido complexes. $[Pc^{\#}MoO]$ could also be characterized by X-ray diffraction.



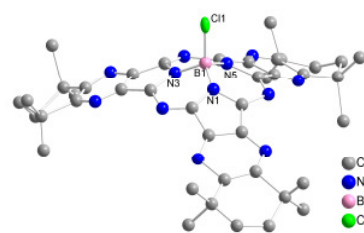
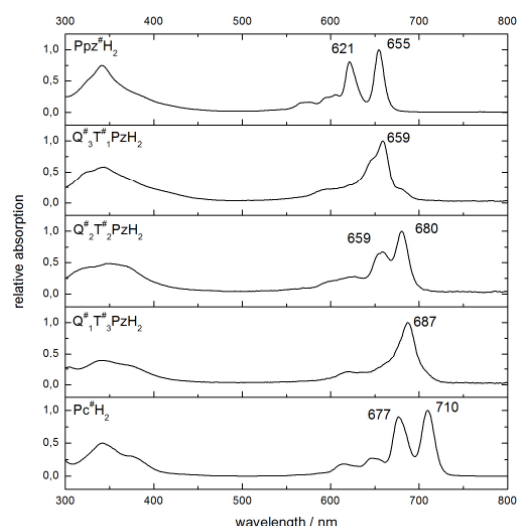
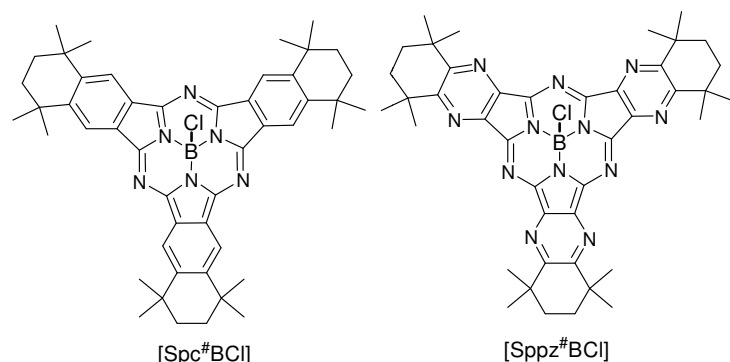
Symmetrical and unsymmetrical porphyrazines

Pyrazinoporphyrazines $\text{Ppz}^\#\text{H}_2$ and $[\text{Ppz}^\#\text{Zn}]$, the structural analogues to $\text{Pc}^\#\text{H}_2$ and $[\text{Pc}^\#\text{Zn}]$, could be synthesized and fully characterized in this work. Additionally, the crystal structure of $\text{Pc}^\#\text{H}_2$ could be determined by X-ray diffraction. The planar structure of the aromatic system is essentially similar to that of the unsubstituted ligand PcH_2 . Yet, the molecular arrangement of the macrocycles in solid state is rather unusual for phthalocyanines. The aromatic systems of the molecules are tilted with respect to neighbouring molecules about 90° in the three directions of space.



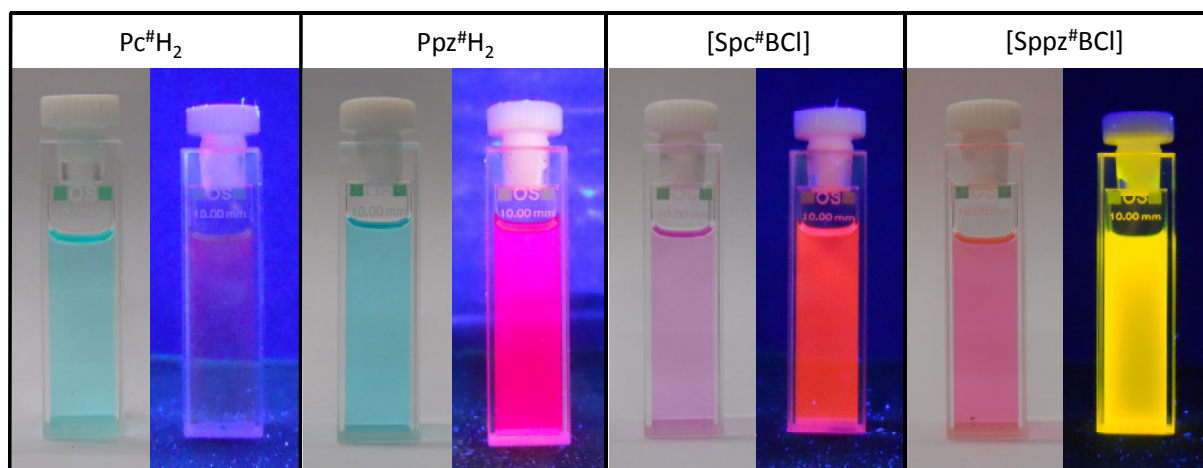
$Q^{\#}_1T^{\#}_3PzH_2$, $Q^{\#}_2T^{\#}_2PzH_2$ and $Q^{\#}_3T^{\#}_1PzH_2$ are hybrid ligands bearing n pyrazine and 4- n benzene moieties fused to the central porphyrazine system. The protonated ligands as well as the corresponding zinc complexes were prepared by cocyclization of $PN^{\#}$ and $PyzDN^{\#}$ or *via* ring expansion of subporphyrazines $[Spc^{\#}BCl]$ and $[Sppz^{\#}BCl]$. The successive shift of the Q-bands correlating with the number of pyrazine moieties in the ligands was confirmed by UV/Vis spectroscopy.

Subporphyrazines $[Spc^{\#}BCl]$ and $[Sppz^{\#}BCl]$ were prepared as precursors for the hybrid ligand and were fully characterized. Like phthalocyanines and pyrazinoporphyrazines, subporphyrazines are chromophores. Due to the smaller, non-planar π -system, they absorb light between 530 and 580 nm. $[Sppz^{\#}BCl]$ could be analyzed by X-ray diffraction and is thus the first structurally characterized subpyrazinoporphyrazine. The central boron atom is coordinated in a tetrahedral fashion by the macrocyclic ligand and the axial chlorido ligand. The aromatic system deviates significantly from planarity.



Fluorescence spectroscopy

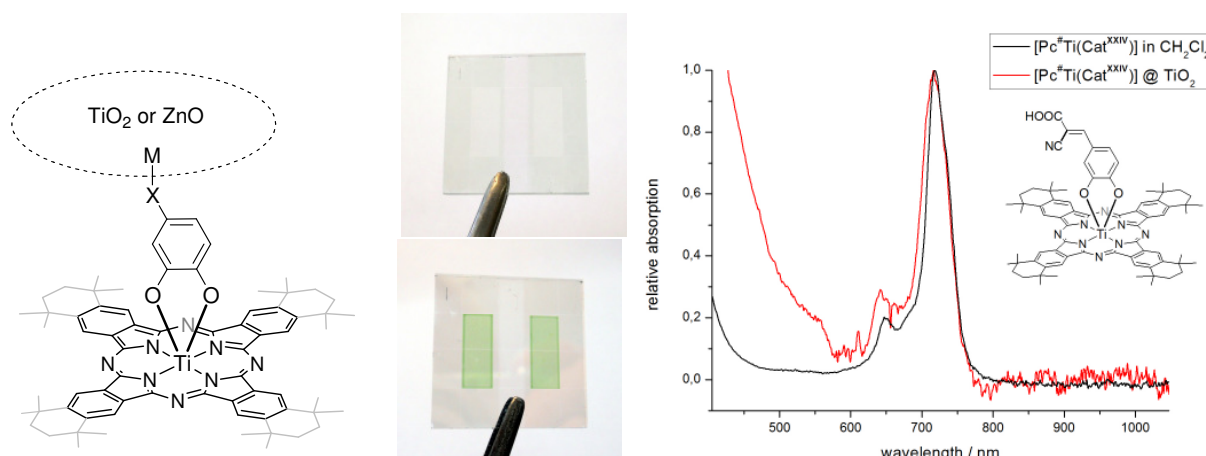
The fluorescence properties of the chromophores described in section 2.3 are discussed in section 2.4. All symmetric and unsymmetric compounds showed fluorescence in solution. While the protonated porphyrazines and the corresponding zinc complexes emit red light, subporphyrazines $[Spc^{\#}BCl]$ and $[Sppz^{\#}BCl]$ emit orange and yellow light, respectively. The strongest fluorescence was determined for the protonated pyrazinoporphyrazine $Ppz^{\#}H_2$. The absolute fluorescence quantum yield of $Ppz^{\#}H_2$ is $\Phi_F = 0.48$.



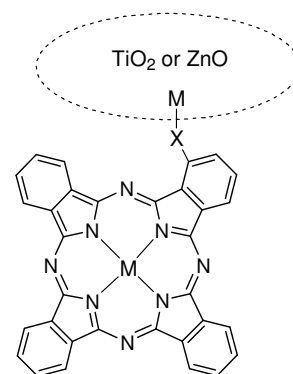
Time resolved fluorescence spectra of the Pc[#] and Ppz[#] compounds were measured in solid state to determine the fate of the excited states. Thin films of Pc[#]H₂, [Pc[#]Zn], [Pc[#]TiO] and [Spc[#]BCl] as well as Ppz[#]H₂, [Ppz[#]Zn], [Ppz[#]TiO] and [Sppz[#]BCl] were deposited on an isolating (glass) and a semiconducting substrate (TiO₂). First experiments showed that valuable information about electron transfer from the chromophores to the semiconductor can be obtained by this method. This will contribute to the better understanding of the optoelectronic properties of these compounds and their suitability for applications in optoelectronic devices such as dye sensitized solar cells.

Application of the novel complexes in DSSCs

The titanium Pc and Pc[#] catecholates with axial carboxyl groups introduced in section 2.2 are suitable sensitizers for GRÄTZEL-cells. The complexes could be covalently linked to nanoporous TiO₂ and ZnO. UV/Vis spectroscopy revealed that in the case of the sterically demanding Pc[#] ligand less aggregation of the molecules on the semiconductor surface occurred. Thus, unfavorable deactivation processes should be avoided.



The efficiencies of all prepared DSSCs were below 0.1%. This is due to the low degree of orbital interaction between the aromatic systems and the conducting band of the metal oxide. The spacial separation of the orbitals is determined by the catecholate ligand and cannot be reduced. Therefore, future experiments will focus on different linking modes of phthalocyanines and porphyrazines to metal oxides. The linking of the chromophore *via* an equatorial anchor would bring the aromatic system into proximity of the surface. This should facilitate the electron transfer from the sensitizer to the metal oxide. Unsymmetrically substituted, non-aggregating porphyrazines bearing equatorial anchor groups can be prepared by the methods described in section 2.3.



5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Reaktionen von hydrolyse- und/oder oxidationsempfindlichen Substanzen wurden nach SCHLENK-Technik unter Argon-Schutzgasatmosphäre und unter Verwendung absolutierter Lösungsmittel durchgeführt. Es wurde eine Wechselhahnanlage mit einer Drehschiebervakuumpumpe (Typ RD-8 der Firma VAKUUMBRAND, Enddruck ca. $5 \cdot 10^{-2}$ mbar) benutzt. Das verwendete Argon (Reinheitsgrad 5.0, Fa. AIR LIQUIDE) wurde mittels einer mit P_4O_{10} befüllten Säule von restlichem Wasser befreit. Die Handhabung und Lagerung von hydrolyse- und/oder oxidationsempfindlichen Substanzen erfolgte in *Gloveboxen* unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre (Typen MB 150 BG-1, Fa. BRAUN, Lab Master 130, Fa. BRAUN). Reaktionen, bei denen Temperaturen von über 200 °C benötigt wurden, wurden in einem Bad aus Woodschem Metall^[128] durchgeführt.

5.1.1 Lösungsmittel, Reagenzien und Ausgangsverbindungen

Die eingesetzten absolutierten Lösungsmittel wurden nach Standardvorschriften getrocknet^[232] und in Absorptionssäulen über Aluminiumoxid/Molsieb 3Å/R3-11G-Katalysator (Fa. BASF) gelagert.

Folgende Verbindungen wurden nach literaturbekannten Vorschriften hergestellt:

PN# **IX**,^[1, 233] 3,4-Dihydroxyzimtsäure (Kaffeesäure) **XXIII**,^[234] α -Cyano-3,4-dihydroxyzimtsäure (α -Cyanokaffeesäure) **XXIV**,^[5] Diethyl-(*E*)-2-(3,4-dihydroxyphenyl)-vinylphosphonat **XXV**,^[6] 3,4-Dihydroxyphenylphosphonsäure **XXVII**,^[172, 173] $DipN_3$,^[235] $MesN_3$,^[236] $TolN_3$,^[236] TsN_3 ,^[237] $LiHMDS$,^[238] $NaHMDS$,^[239] KBn ,^[240] $[TiCl_4(thf)_2]$,^[241] $[Ti(NtBu)Cl_2Py_3]$,^[242] $[Ti(NMes)Cl_2Py_2]$,^[10] $[V(NtBu)Cl_3]$,^[243] $[V(NDip)Cl_3]$,^[243] $[Mo(NtBu)_2Cl_2dme]$,^[244] $[Mo(NMes)_2Cl_2dme]$,^[245] $[PcK_2]$,^[10] $[PcTiO]$,^[9] $[PcTi(PhN(CO)NPh)]$,^[11] $Cl_2AlCH_2AlCl_2$,^[176] Magnesium-tetrakis(selenodiazol)-porphyrizin,^[154] $[(PhO)_4PcTiCl_2]$.^[168]

Alle anderen Chemikalien wurden käuflich erworben und ohne weitere Aufreinigung direkt umgesetzt.

5.1.2 Chromatographie

Die Aufreinigung mittels Säulenchromatographie erfolgte bei Raumtemperatur, wobei als stationäre Phase Kieselgel 60 (Porengröße 0.040-0.063 nm) der Firma MERCK verwendet wurde.

Für die Dünnschichtchromatographie (DC) wurden Aluminium-DC-Platten mit Kieselgel 60 F₂₅₄ der Firma MERCK verwendet. Die Detektion erfolgte über Fluoreszenzlöschung mittels einer UV-Lampe ($\lambda = 254$ nm) oder durch Anfärben mit KMnO₄-Dip (9 g KMnO₄, 60 g K₂CO₃, 1 mL Eisessig in 0.9 L Wasser).

5.1.3 Herstellung der DSSCs

Für die Herstellung von DSSCs wurden Glassubstrate verwendet, welche mit halbleitenden Oxidschichten (ITO oder FTO) belegt wurden. Auf diesen wurden nanoporöse Schichten aus TiO₂ oder ZnO aufgebracht. Die TiO₂-Substrate wurden von der Firma BASF zur Verfügung gestellt und dort zu DSSCs verbaut und vermessen. Die ZnO-Substrate wurden von Dipl. Phys. Max Beu in der Arbeitsgruppe SCHLETTWEIN nach der Methode von YOSHIDA *et al.*^[223] gefertigt und dort zu DSSCs verbaut und vermessen.

5.2 Analytische Methoden

5.2.1 Elementaranalysen

CHN-Analysen wurden in der Serviceabteilung für Elementaranalysen des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg an einem CHN-Rapid-Analysator der Firma HERAEUS durchgeführt. CHNS-Analysen wurden an einem ELEMENTAR vario MICRO cube gemessen. Die Werte sind in Gewichtsprozent angegeben.

5.2.2 NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren wurden in den angegebenen deuterierten Lösungsmitteln an einem Gerät des Typs AV 300 der Firma BRUKER aufgenommen (¹H: 300.1 MHz, ¹³C: 75.5 MHz, ³¹P: 121.5 MHz). Messungen an einem DRX 400-Spektrometer der Firma BRUKER (¹H: 400.1 MHz, ¹³C: 100.6 MHz, ³¹P: 161.9 MHz) wurden in der Serviceabteilung für NMR-Spektroskopie des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Sofern nicht anders angegeben erfolgten die Messungen bei 300 K. In den Fällen, in denen keine ¹³C-NMR-Spektren angegeben sind, war die Messung unter Standardbedingungen aufgrund zu geringer Löslichkeit nicht möglich.

Bei der Auswertung der Spektren werden die chemischen Verschiebungen δ in ppm angegeben. Es werden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, sept =

Septett, m = Multiplett, b = breit. Kopplungen zwischen zwei Kernen X und Y mit Spin = $\frac{1}{2}$ über n Bindungen werden durch die Kopplungskonstante $^nJ_{XY}$ in Hertz angegeben. Die Zuordnung der Signale erfolgte anhand der chemischen Verschiebung, der Integrale sowie der Kopplungsmuster. Die Protonen, denen das jeweilige Signal zugeordnet wurde, sind kursiv angegeben (*CH₂CH₃*). Die Bezeichnung der Protonen in [PcM], [Pc[#]M] und [Ppz[#]M] wurden in Abbildung 90 erläutert.

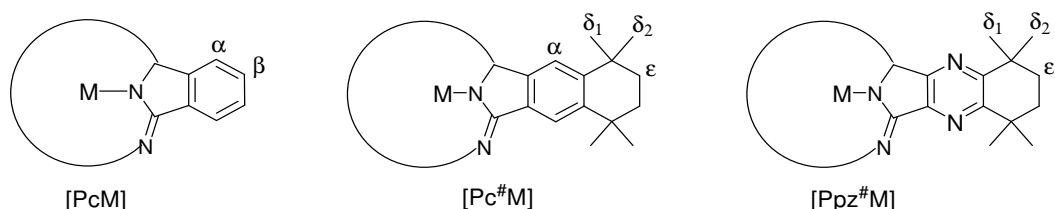


Abbildung 90: Bezeichnung der Protonen in der Auswertung von ¹H-NMR-Spektren von [PcM], [Pc[#]M] und [Ppz[#]M].

Die Kalibration der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren erfolgte durch Verwendung der Restprotonen- und Lösungsmittelsignale der Lösungsmittel als Referenz (¹H-NMR: CDCl₃: 7.26 ppm, C₆D₆: 7.15 ppm, THF-*d*₈: 3.58 ppm, DMSO-*d*₆: 2.54 ppm, C₆D₅Br: 7.15 ppm, ¹³C-NMR: CDCl₃: 77.0 ppm, C₆D₆: 128.1 ppm, THF-*d*₈: 67.4 ppm, DMSO-*d*₆: 40.5 ppm, C₆D₅Br: 131.8 ppm). Die Kalibration der ³¹P-NMR-Spektren erfolgte extern gegen 85%ige Phosphorsäure als Standard.

5.2.3 IR-Spektroskopie

IR-Spektren wurden mit einem BRUKER Alpha FT-IR Spektrometer mit einer Diamant-Messzelle im ATR-Modus (*attenuated total reflection*) in Reinsubstanz aufgenommen. Die Messungen erfolgten in einer *Glovebox* unter N₂-Atmosphäre. Für die Auswertung der Spektren wurden folgende Abkürzungen verwendet: $\tilde{\nu}$ = Wellenzahl, ν = Valenzschwingung, vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach.

5.2.4 UV/Vis-Spektroskopie

UV/Vis-Spektren wurden an einem UV-1601 PC-Spektrometer der Firma SHIMADZU oder einem AVANTES AvaSpec-2048-Spektrometer in Quarzglasküvetten mit einer Schichtdicke von 1 cm aufgenommen. Die Präparation hydrolyseempfindlicher Proben erfolgte mit absolutierten Lösungsmitteln in der *Glovebox*. In der Auswertung der Spektren wurden folgende Abkürzungen verwendet: λ = Wellenlänge, s = stark, m = mittel, sh = Schulter.

Für zeitabhängige Messungen wurden Lösungen der Reaktanden in der Quarzglasküvette durch Rühren mit einer Pasteurpipette vermischt und bis zur Beendigung der Reaktion in regelmäßigen Abständen UV/Vis-spektroskopisch analysiert.

5.2.5 Fluoreszenzspektroskopie

Fluoreszenzspektren wurden an einem Cary Eclipse-Spektrometer der Firma VARIAN in Quarzglasfluoreszenzküvetten mit einer Schichtdicke von 1 cm aufgenommen. Die Anregungswellenlänge war 350 nm, gemessen wurde im Bereich von 400-1000 nm bei einer Scanrate von 600 nm/min.

Die absolute Fluoreszenzquantenausbeute wurde in der AG BRÖRING an der Technischen Universität in Braunschweig an einem Quanta Master 40 mit ULBRICH-Kugel bestimmt. Es wurden Lösungen mit Konzentrationen von $\sim 10^{-5}$ M vermessen. Die Bestimmung der Quantenausbeute erfolgte durch Vergleich der eingestrahnten, der absorbierten und der emittierten Lichtmenge.

5.2.6 EPR-Spektroskopie

EPR-Spektren wurden in der Serviceabteilung für EPR-Spektroskopie des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg an einem X-Bandspektrometer des Typs ESP 300 der Firma BRUKER aufgenommen. Die Vermessung der Proben erfolgte an gefrorenen Lösungen der Substanzen ($c = 1$ mM) in Quarzkapillaren ($d = 4$ mm) im angegebenen Lösungsmittel. Q-Bandmessungen wurden an einem von Dr. Olaf Burghaus umgebauten VARIAN E15-Spektrometer an gefrorenen Lösungen ($c = 2$ mM) in Quarzkapillaren ($d = 2$ mm) im angegebenen Lösungsmittel vermessen.

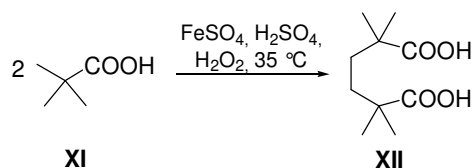
5.2.7 Massenspektrometrie

ESI- und APCI-Massenspektren wurden in der Serviceabteilung für Massenspektrometrie und Chromatographie des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg an einem Finnigan LTQ-FT-Spektrometer der Firma THERMO FISCHER SCIENTIFIC durchgeführt. Als Lösungsmittel zur Probenvorbereitung wurde DCM verwendet. EI-Massenspektren wurden an einem Finnigan MAT95-Spektrometer der Firma THERMO FISCHER SCIENTIFIC gemessen. MALDI-TOF-Massenspektren wurden an einem Biflex III-Spektrometer der Firma BRUKER aufgenommen. Als Matrix wurde Pyren verwendet.

Gemessene Molekülmassen sind als Verhältnis von Masse zur Ladung m/z angegeben. Von den detektierten Ionen ist jeweils nur das Signal mit der größten natürlichen Häufigkeit angegeben. Die Isotopenverteilungen stimmen mit den theoretisch berechneten Werten überein.

5.3 Modifizierte Literaturvorschriften

5.3.1 Synthese von $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -Tetramethyladipinsäure **XII**^[2]



Ein 4L-Vierhalskolben wurde mit einem KPG-Rührer, zwei Tropftrichtern und einem Innenthermometer mit Schliff ausgestattet. Es wurden 102 g Pivalinsäure **XI** (1.00 mol, 1.0 eq) in 1.2 L Wasser und 15 mL konz. H_2SO_4 vorgelegt. Die Tropftrichter wurden mit 150 mL wässriger H_2O_2 -Lsg (6.67 M) bzw. 750 mL einer 1.33 M schwefelsauren FeSO_4 -Lsg (278 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1.00 mol, 1.0 eq) + 55 mL konz. H_2SO_4 + 575 mL H_2O) befüllt. Unter starkem Rühren wurden beide Lösungen simultan über einen Zeitraum von 15 min. zugetropft, wobei die Innentemperatur mit einem Wasser- oder Eisbad auf 35 °C gehalten wurde. Die Mischung färbte sich orangebraun und ein heller Feststoff bildete sich. Nach Beendigung der Zugabe wurden 500 mL der Mischung abdestilliert (Gemisch aus Pivalinsäure und Wasser). Die verbleibende Mischung wurde filtriert und der Feststoff mit Wasser gewaschen. Der braunrote Feststoff wurde mit 100 mL konz. wässriger Ammoniaklösung (35%) gewaschen, um das Produkt von eisenhaltigen Verbindungen abzutrennen. Die Lösung wurde unter Kochen eingengt, um überflüssigen Ammoniak wieder zu entfernen. Nach Zugabe von Wasser wurde das Produkt durch Zugabe von 50 mL konz Salzsäure ausgefällt. Der entstandene Feststoff wurde abgetrennt und aus Eisessig (ca. 1 mL/g) umkristallisiert.

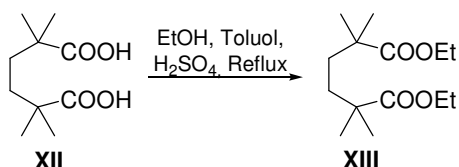
Ausbeute: 18.9 g, 92.6 mmol, 18%.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): δ/ppm = 12.06 (bs, 2H, COOH), 1.37 (s, 4H, CH_2), 1.06 (s, 12H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO-d_6): δ/ppm = 178.5, 40.8, 35.0, 24.7.

MS (ESI-HRMS(+)): m/z = 225.1091 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Na}$: 225.1097.

5.3.2 Synthese von $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -Tetramethyladipinsäurediethylester **XIII**^[3]



Es wurden 7.25 g **XII** (35.9 mmol, 1.0 eq) in 150 mL Toluol mit 24 mL Ethanol und 2 mL konz. H_2SO_4 versetzt. Die Mischung wurde für 20 h unter Reflux erhitzt, wobei sich zwei Phasen bildeten. Die organische Phase wurde mit Wasser ausgeschüttelt, fast komplett eingengt und in Ether aufgenommen. Die organische Phase wurde mit Wasser, zwei Mal

mit gesättigter Na_2CO_3 -Lsg sowie nochmals mit Wasser ausgeschüttelt und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde als braunes Öl erhalten.

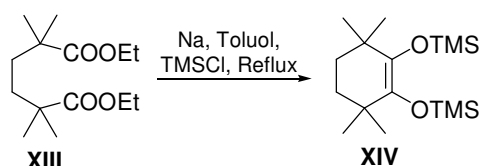
Ausbeute: 7.98 g, 30.9 mmol, 86%.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 4.11 (q, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 4H, CH₂CH₃), 1.44 (s, 4H, C(CH₃)₂CH₂), 1.24 (t, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 6H, CH₂CH₃), 1.15 (s, 12H, C(CH₃)₂CH₂).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 177.7, 60.2, 41.9, 35.6, 25.1, 14.2.

MS (ESI-HRMS(+)): m/z = 259.1899 $[M+H]^+$, ber. für $C_{14}H_{27}O_4$: 259.1904.

5.3.3 Synthese von 3,3,6,6-Tetramethyl-1,2-bis(trimethylsiloxy)cyclohexen XIV^[3]



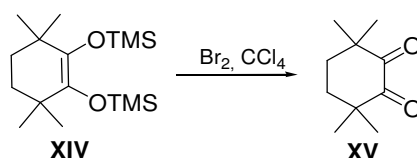
Es wurden 2.30 g frisch geschnittenes Natrium (100 mmol, 5.0 eq) in 380 mL trockenem Toluol unter Schutzgas unter Reflux erhitzt, bis sich eine feine Dispersion gebildet hat. Es wurde auf 90 °C abgekühlt und 5.16 g **XIII** (20 mmol, 1.0 eq) und 13 mL frisch destilliertes Trimethylsilylchlorid (100 mmol, 5.0 eq) zugegeben. Das Gemisch wurde für 20 h unter Reflux erhitzt, abgekühlt und unter Schutzgas über eine große Umkehrfritte filtriert. Der Feststoff wurde zwei Mal mit je 30 mL trockenem THF gewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert und das erhaltene klare Öl kurz am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 5.41 g, 17 mmol, 85%.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 1.44 (s, 4H, CH₂), 1.03 (s, 12H, CH₃), 0.20 (s, 18H, Si(CH₃)₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 129.0, 128.2, 125.3, 35.8, 27.7, 1.72.

5.3.4 Darstellung von 3,3,6,6-Tetramethylcyclohexan-1,2-dion XV^[3]



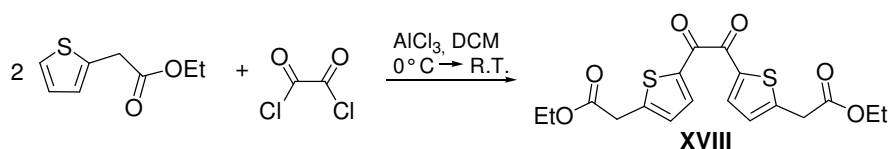
Zu einer Lösung von 5.41 g **XIV** (17.2 mmol, 1.0 eq) in 110 ml CCl₄ (destilliert über P₄O₁₀) wurden unter Argon-Atmosphäre tropfenweise 0.87 mL Brom (17.2 mmol, 1.0 eq) hinzugegeben. Die Lösung entfärbte sich sofort. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach dem Trocknen am Feinvakuum wurde das Produkt als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.89 g, 17.2 mmol, 100%.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 1.86 (s, 4H, CH₂), 1.15 (s, 12H, CH₃).

MS (ESI-HRMS(+)): m/z = 191.1039 [M+Na]⁺, ber. für C₁₀H₁₆O₂Na: 191.1043.

5.3.5 Synthese von [Ethyl-2-(5-{2-[5-(2-ethoxy-2-oxoethyl)thiophen-2-yl]-2-oxoacetyl}thiophen-2-yl)acetat] XVIII^[4]



2.11 mL Oxalylchlorid (24.8 mmol, 1.0 eq) und 14.0 g AlCl₃ (105 mmol, 4.2 eq) wurden in 80 mL DCM auf 0 °C gekühlt. Hierzu wurden 8.85 g Ethyl-2-(thiophen-2-yl)acetat (52.2 mmol, 2.1 eq) zugetropft und langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei es zu einer Gasentwicklung kam. Die Mischung wurde über Nacht gerührt, auf 200 g Eis gegossen und mit Wasser, wässriger NaHCO₃-Lösung und erneut Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über MgSO₄ wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene braune Öl kann ohne weitere Aufarbeitung in der nächsten Stufe umgesetzt werden. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnte das Produkt als gelber Feststoff erhalten werden.

Anmerkung: Bei der Durchführung entstanden das gewünschte Produkt und ein Nebenprodukt (vermutlich ein Regioisomer) im Verhältnis 3:1, welche säulenchromatographisch getrennt werden können (Pentan/DCM = 1:1 (verworfen), DCM (Produkt + Nebenprodukt)). Allerdings ist die säulenchromatographische Aufreinigung nach der Kondensation zum entsprechenden Pyrazindinitril einfacher und verlustärmer.

Rohausbeute: 8.64 g, 21.8 mmol, 88%.

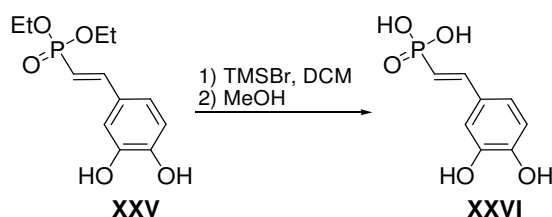
DC: R_f = 0.26 (DCM), Nebenprodukt: R_f = 0.18 (DCM).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 7.91 (d, ³J_{HH} = 3.9 Hz, 2H, C_{ThiophenH}), 7.05 (d, ³J_{HH} = 3.9 Hz, 2H, C_{ThiophenH}), 4.21 (q, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 4H, CH₂CH₃), 3.89 (s, 4H, COCH₂), 1.29 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6H, CH₂CH₃). Nebenprodukt: δ = 7.75 (d, ³J_{HH} = 3.8 Hz, 2H, C_{ThiophenH}), 7.03 (d, ³J_{HH} = 3.8 Hz, 2H, C_{ThiophenH}), 4.21 (q, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 4H, CH₂CH₃), 3.88 (s, 4H, COCH₂), 1.29 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6H, CH₂CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 182.1, 169.1, 148.5, 137.4, 128.6, 61.7, 36.2, 14.1. Das Signal für einen der quartären Thiophen-Kohlenstoffatome wurde nicht beobachtet. Nebenprodukt: δ = 178.1, 169.4, 144.0, 142.1, 133.0, 127.8, 61.5, 36.0, 14.1.

MS (EI(+)): m/z = 394 ([M]⁺, 5), 366 (70), 293 (100), 197 (95).

5.3.6 Synthese von (*E*)-2-(3,4-Dihydroxyphenyl)-vinylphosphonsäure **XXVI**

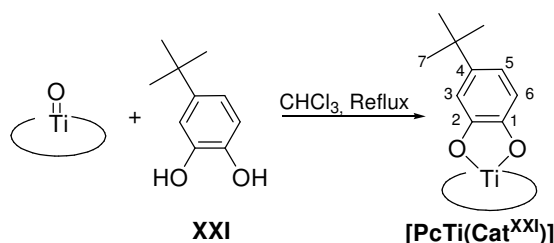


In Anlehnung an DING *et al.*:^[7] Es wurden 1.04 g **XXV** (3.84 mmol, 1.0 eq) und 2.23 g TMSBr (12.19 mmol, 3.0 eq) in 20 mL DCM für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die Lösung mit 5 mL MeOH versetzt und für 30 min gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene braune Öl in 10 mL Wasser aufgenommen. Die wässrige Phase wurde zwei Mal mit EtOAc extrahiert, die wässrige Phase mit 40 mL EtOH versetzt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer azeotrop abdestilliert. Das erhaltene braune Öl wurde mit 15 mL EtOH versetzt, worauf ein farbloser Feststoff auskristallisierte. Die Lösung wurde mit 15 mL Et₂O überschichtet, die erhaltenen Kristalle abgetrennt und am Feinvakuum getrocknet. Aus der Mutterlauge konnte nach einiger Zeit weiteres Produkt isoliert werden.

Ausbeute: 309 mg, 1.44 mmol, 37%.

MS (ESI-HRMS(-)): $m/z = 215.0115$ [M-H]⁻; ber. für C₈H₈O₅P: 215.0115.

5.3.7 Synthese von [PcTi(Cat^{XXI})]^[12]



250 mg [PcTiO] (0.44 mmol, 1.0 eq) und 145 mg **XXI** (0.88 mmol, 2.0 eq) wurden in 85 mL Chloroform suspendiert und vier Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der blaue Feststoff wurde mit siedendem Methanol und mit Diethylether gewaschen. Das blaue Pulver wurde am Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 262 mg, 0.36 mmol, 83%.

Elementaranalyse: (C₄₂H₂₈N₈O₄Ti, 724.6 g/mol)

gef. (ber.): C: 67.56% (69.62%), H: 3.82% (3.89%), N: 15.04% (15.46%).

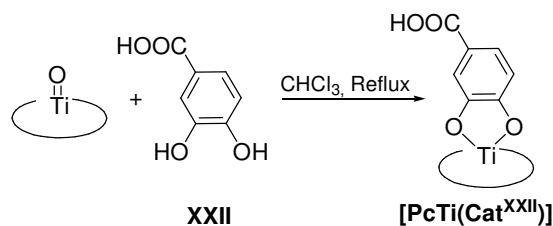
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 9.35 (s, 8H, *H_a*), 8.27 (s, 8H *H_β*), 5.66 (m, 1H, C5-*H*), 4.28 (m, 2H, C3-*H*, C6-*H*), 0.42-0.59 (m, 9H, C7-*H*). Aufgrund von Überlagerungen im Bereich um 0.5 ppm können die Signale der Methylgruppen nicht eindeutig zugeordnet werden.

UV/Vis (CNP): λ/nm = 690 (s), 627 (sh), 348 (m), 285 (m).

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 1606 (vw), 1502 (w), 1415 (w), 1331 (m), 1159 (w), 1116 (m), 1070 (m), 1050 (m), 894 (w), 841 (w), 775 (m), 729 (s), 643 (m), 554 (m), 427 (m).

MS (APCI(+)): m/z = 725.1883 $[\text{M}+\text{H}]^+$, ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{O}_4\text{Ti}$: 725.1892.

5.3.8 Synthese von $[\text{PcTi}(\text{Cat}^{\text{XXII}})]^{[12]}$



300 mg $[\text{PcTiO}]$ (0.52 mmol, 1.0 eq) und 154 mg **XXII** (1.00 mmol, 1.9 eq) wurden für 2 h in 100 mL Chloroform unter Reflux erhitzt. Das Produkt wurde auf einer Fritte gesammelt und 15 Mal mit siedendem MeOH extrahiert. Das erhaltene blaue Pulver wurde am Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 347 mg, 0.49 mmol, 94%.

Elementaranalyse: ($\text{C}_{39}\text{H}_{20}\text{N}_8\text{O}_4\text{Ti}$, 712.1 g/mol)

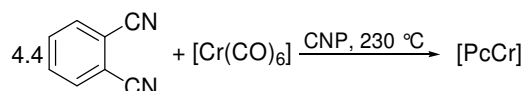
gef. (ber.): C: 64.69% (65.74%), H: 3.00% (2.83%), N: 15.49% (15.73%).

UV/Vis (CNP): λ/nm = 693 (s), 630 (sh), 350 (s), 288 (s).

MS (MALDI-TOF): m/z = 712.7 $[\text{M}]^+$.

MS (APCI(+)): m/z = 713.1152 $[\text{M}+\text{H}]^+$, ber. für $\text{C}_{39}\text{H}_{21}\text{N}_8\text{O}_4\text{Ti}$: 713.1160.

5.3.9 Synthese von $[\text{PcCr}]^{[13]}$



Ein 250 mL- N_2 -Kolben mit Stutzblubberer und Aufsatz zum Ableiten des entstehenden CO-Gases wurde mit 1.0 g $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ (4.57 mmol, 1.0 eq), 2.6 g PN (20.3 mmol, 4.4 eq) und 30 mL CNP befüllt. Die Reaktionsmischung wurde in einem auf 230 °C vorgeheizten Metallbad für 4 h erhitzt, woraufhin eine heftige Gasentwicklung eintrat. Nach dem Abkühlen wurden 60 mL Toluol zugegeben und der entstandene, violette, mikrokristalline Feststoff wurde auf einer Fritte gesammelt. Das Produkt wurde vier Mal mit siedendem Toluol sowie zwei Mal mit siedendem Et_2O extrahiert und am Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 790 mg, 1.40 mmol, 31%.

Elementaranalyse: (C₃₂H₁₆CrN₈, 563.1 g/mol)

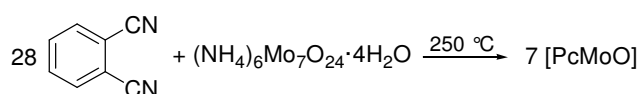
gef. (ber.): C: 59.69% (67.84%), H: 4.13% (3.20%), N: 19.65% (19.78%).

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 1609 (w), 1559 (w), 1475 (m), 1331 (m), 1188 (m), 1117 (s), 1081 (s), 899 (w), 721 (vs), 570(w).

UV/Vis (CNP): λ/nm = 686 (s), 630 (sh).

MS (APCI(+)): m/z = 564.0897 [M+H]⁺, ber. für C₃₂H₁₆CrN₈: 564.0898.

5.3.10 Synthese von [PcMoO]^[14]



In einem Mörser wurden 1.27 g PN (10.0 mmol, 4.0 eq) und 438 mg (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (0.35 mmol, 1.0 eq bezogen auf ein Mo) fein verrieben und für 30 min bei 250 °C zur Reaktion gebracht. Die Mischung färbte sich nach wenigen Minuten tiefblau. Die erkaltete Schmelze wurde exzessiv mit 5%-iger wässriger Kaliumhydroxid-Lösung, Wasser, Aceton und DCM extrahiert. Analytisch reines [PcMoO] konnte nach Sublimation der Verunreinigungen im Hochvakuum bei 400 °C in einer abgeschmolzenen Quarzglasampulle erhalten werden.

Ausbeute: 3.74 g, 5.99 mmol, 43%.

Elementaranalyse: (C₃₂H₁₆N₈MoO, 626.1 g/mol)

gef. (ber.): C: 61.55% (61.18%), H: 2.79% (2.58%), N: 17.81% (17.94%).

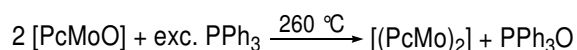
IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 1605 (w), 1542 (w), 1493 (m), 1411 (m), 1388 (m), 1328 (s), 1157 (m), 1115 (s), 1083 (s), 969 (s, $\nu_{\text{Mo=O}}$), 894 (m), 722 (s), 569 (w).

UV/Vis (CNP): λ/nm = 702 (s), 664 (sh), 639 (sh), 379 (s).

MS (MALDI-TOF): m/z = 625.0 [M]⁺.

MS (APCI-HRMS): m/z = 627.0569 [M+H]⁺, ber. für C₃₂H₁₇N₈MoO: 627.0581.

5.3.11 Synthese von [PcMo≡MoPc]



Methode 1:^[14] 715 mg [PcMoO] (1.14 mmol, 1.0 eq) und 7.15 g PPh₃ (27.3 mmol, 24.0 eq) wurden zu einem feinen Pulver verrieben und im vorgeheizten Metallbad 3.5 h bei 260 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und ausgiebig mit

siedendem DCM extrahiert. Das Produkt wurde als blauer Feststoff erhalten. Bei dem Versuch weiterer Aufreinigung durch die in der Literatur beschriebene Sublimation der Verunreinigungen in einer Quarzglasampulle bei 550 °C im Feinvakuum zersetzte sich die Verbindung.

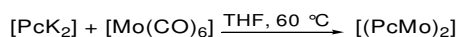
Ausbeute: 565 mg, 0.46 mmol, 81%.

Elementaranalyse: (C₆₄H₃₂Mo₂N₁₆, 1216.9 g/mol)

gef. (ber.): C: 60.73% (63.17%), H: 2.54% (2.65%), N: 17.89% (18.42%).

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 1606 (w), 1577 (m), 1469 (w), 1362 (m), 1327 (m), 1161 (w), 1117 (s), 1079 (s), 894 (m), 717 (vs), 435 (w).

MS (MALDI-TOF): m/z = 1216.3 [M]⁺.



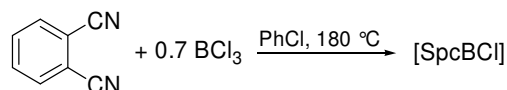
Methode 2: In Anlehnung an GORSCH *et al.*:^[14] 350 mg [PcK₂] (0.60 mmol, 1.0 eq) wurden in 150 mL THF gelöst und über Celite® auf 241 mg festes [Mo(CO)₆] (0.69 mmol, 1.1 eq) filtriert. Die Mischung wurde über Nacht bei 60 °C gerührt, wobei leichte Gasentwicklung zu beobachten war. Nach dem Abkühlen wurde der entstandene, mikrokristalline, violette Feststoff auf einer Fritte gesammelt und mit 60 mL THF gewaschen. Das Produkt wurde am Feinvakuum getrocknet. Auf diese Weise konnte kein analytisch reines Produkt erhalten werden.

Ausbeute: 207 mg, 0.17 mmol, 57%.

Elementaranalyse: (C₆₄H₃₂Mo₂N₁₆, 1216.9 g/mol)

gef. (ber.): C: 27.25% (63.17%), H: 2.07% (2.65%), N: 6.63% (18.42%).

5.3.12 Synthese von [SpCBI]^[15]



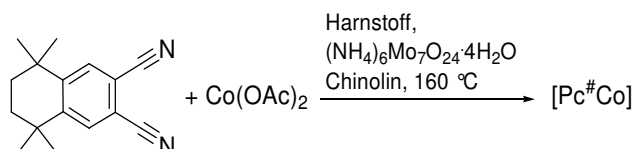
150 mL Chlorbenzol wurden in einer Wasserabscheider-Apparatur durch azeotrope Destillation getrocknet. Nach dem Abkühlen wurden 5.1 g PN (39.8 mmol, 1.0 eq) und 26 mL einer BCl₃-Lösung (1 M in Hexan, 26.0 mmol, 0.7 eq) zugegeben und die Mischung langsam auf 135 °C erhitzt. Kondensiertes Hexan wurde von Zeit zu Zeit über den Seitenarm abgelassen. Anschließend wurde die Mischung für 4 h auf 180 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 100 mL Hexan zugegeben und der ausgefallene braune Feststoff durch Extraktion mit MeOH gereinigt.

Ausbeute: 2.85 g, 6.71 mmol, 50%.

UV/Vis (CNP): $\lambda/\text{nm} = 564$ (s), 301 (s).

MS (APCI-HRMS): $m/z = 431.0977$ $[\text{M}+\text{H}]^+$, ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{13}\text{BClN}_6$: 431.0982.

5.3.13 Synthese von $[\text{Pc}^\# \text{Co}]^{[1]}$



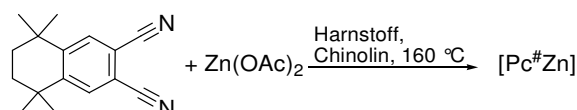
200 mg $\text{Pn}^\#$ (0.84 mmol, 4.0 eq), 46 mg Cobaltacetat Tetrahydrat (0.21 mmol, 1.0 eq), 60 mg Harnstoff (1.33 mmol, 1.5 eq) und eine Spatelspitze $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurden in 2 mL Chinolin in einem auf 160 °C vorgeheizten Ölbad für drei Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt mit 15 mL Et_2O ausgefällt. Das blaue Pulver wurde in DCM aufgenommen und über Celite® filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt mit 40 mL Hexan extrahiert. Der türkisfarbene Feststoff wurde am Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 73mg, 0.07 mmol, 34%.

UV/Vis (DCM): $\lambda/\text{nm} = 683$ (s), 630 (sh), 332 (s), 292 (s).

MS (APCI-HRMS): $m/z = 1012.5275$ $[\text{M}+\text{H}]^+$, ber. für $\text{C}_{64}\text{H}_{73}\text{CoN}_8$: 1012.5285.

5.3.14 Synthese von $[\text{Pc}^\# \text{Zn}]^{[1]}$



200 mg $\text{Pn}^\#$ (0.84 mmol, 1.0 eq), 150 mg Zinkacetat (0.84 mmol, 1.0 eq) und 60 mg Harnstoff (1.33 mmol, 1.5 eq) wurden in 2 mL Chinolin in einem auf 160 °C vorgeheizten Ölbad über Nacht erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt zwei Mal mit 40 mL MeOH und 40 mL Hexan extrahiert. Der türkisfarbene Feststoff wurde am Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 45 mg, 0.04 mmol, 21%.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 9.36$ (s, 8H, H_α), 2.04 (s, 16H, H_ϵ), 1.78 (s, 48H, $H_{\delta 1+2}$).

UV/Vis (DCM): $\lambda/\text{nm} = 692$ (s), 630 (sh), 344 (s).

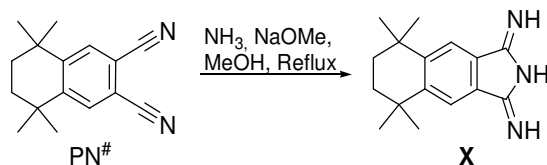
Fluoreszenz: (DCM): $\lambda/\text{nm} = 700$ (s).

Fluoreszenzquantenausbeute (DCM): $\lambda_{\text{Ex}} = 670$ nm, $\Phi_F = 0.13$.

MS (APCI-HRMS): $m/z = 1017.5241$ $[\text{M}+\text{H}]^+$, ber. für $\text{C}_{64}\text{H}_{73}\text{N}_8\text{Zn}$: 1017.5249.

5.4 Organische Vorläufer

5.4.1 Synthese von 5,5,8,8-Tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-1H-benzo[f]isoindol-1,3(2H)-diimin **X**



Eine Natriummethanolatlösung wurde frisch hergestellt, indem 6 mg Natrium (0.261 mmol, 0.3 eq) in 50 mL trockenem MeOH aufgelöst wurden. Diese Lösung wurde zu 2.0 g PN# (8.40 mmol, 1.0 eq) in 200 mL trockenem MeOH gegeben. Während des Erhitzens auf 70 °C für 9 h wurde Ammoniak in die Lösung eingeleitet. Nach dem Abkühlen wurde überschüssiges Ammoniakgas durch Einleiten von Argon vertrieben. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, wodurch das Produkt als farbloser Feststoff erhalten wurde.

Anmerkung: Nach längerer Lagerung des Feststoffes wird unter Abspaltung von NH₃ das Dinitril zurückgebildet. Die Ausbeute von 108% ist auf Lösungsmittelreste im Produkt zurück zu führen.

Ausbeute: 2.31 g, 9.05 mmol, 108%.

DC: $R_f = 0.39$ (DCM/Pentan 1:1).

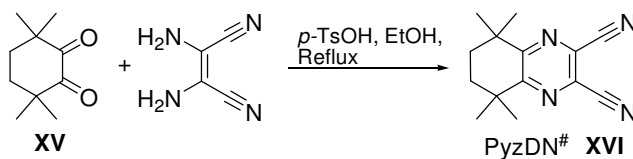
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta/\text{ppm} = 7.66$ (s, 2H, H_{Ar}), 7.2-4.9 (br s, 3H, NH), 1.71 (s, 4H, CH₂), 1.31 (s, 12H, CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta/\text{ppm} = 149.5, 131.2, 122.0, 119.8, 35.2, 34.7, 31.9$.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2956$ (m), 2930 (m), 2784 (m), 1642 (w), 1596 (w), 1538 (s), 1454 (m), 1433 (m), 1407 (s), 1293 (s), 1160 (m), 1087 (m), 1025 (s), 918 (m), 851 (s), 746 (m), 678 (w), 545 (m).

MS (EI-HRMS(+)): $m/z = 255.1742$ [M]⁺, ber. für C₁₆H₂₁N₃: 255.1735.

5.4.2 Synthese von 5,5,8,8-Tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydroquinoxalin-2,3-carbodinitril PyzDN# **XVI**



5.00 g **XV** (29.7 mmol, 1.0 eq) und 3.86 g 2,3-Diaminomaleonitril (35.7 mmol, 1.2 eq) wurden mit einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure in 85 mL trockenem EtOH gelöst und für

3.5 h unter Reflux erhitzt. Hierbei entstand eine braune Lösung. Der Verlauf der Reaktion wurde mittels DC-Kontrolle überprüft. Das Lösungsmittel wurde nach dem Abkühlen unter vermindertem Druck entfernt. Der braune Feststoff wurde mit Wasser und DCM versetzt. Die wässrige Phase wurde anschließend mit DCM extrahiert, bis diese farblos war. Nach dem Trocknen über MgSO_4 wurde das DCM unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (DCM). Das Produkt konnte nach dem Trocknen am Feinvakuum als farbloser bis gelblicher Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 5.51 g, 22.9 mmol, 77%.

DC: $R_f = 0.34$ (DCM/Pentan 1:1).

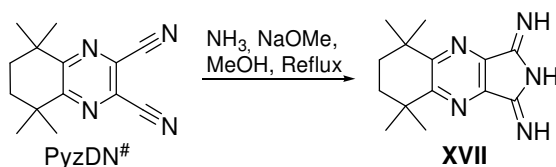
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 1.83$ (s, 4H, CH_2), 1.34 (s, 12H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 164.0, 130.2, 113.4, 38.5, 33.0, 29.5$.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2969$ (s), 2939 (s), 2869 (m), 2232 (w, $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$), 1517 (m), 1458 (s), 1361 (m), 1346 (s), 1301 (s), 1260 (m), 1188 (m), 1126 (s), 1022 (s), 955 (m), 799 (s), 720 (m).

MS (ESI-HRMS(+)): $m/z = 241.1440$ $[\text{M}+\text{H}]^+$, ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_4$: 241.1448.

5.4.3 Synthese von 5,5,8,8-Tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-1H-pyrrolo[3,4-b]chinoxalin-1,3(2H)-diimin XVII



Eine Natriummethanolatlösung wurde frisch hergestellt, indem 6 mg Natrium (0.261 mmol, 0.3 eq) in 50 mL trockenem MeOH aufgelöst wurden. Diese Lösung wurde 2.0 g PyzDN[#] (8.32 mmol, 1.0 eq) in 170 mL trockenem MeOH gegeben. Anschließend wurde für 15 min bei Raumtemperatur Ammoniak in die Lösung eingeleitet. Hierbei entstand eine grüne Lösung, in welche während des Erhitzens auf 70 °C für 3 h Ammoniak eingeleitet wurde. Nach dem Abkühlen wurde überschüssiges Ammoniakgas durch Einleiten von Argon vertrieben. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, wodurch ein grüner Feststoff erhalten wurde. Das Rohprodukt wurde aus DCM/Pentan umkristallisiert, wodurch ein hellgrüner Feststoff erhalten wurde. Dieser wurde am Feinvakuum getrocknet.

Anmerkung: Die Ausbeute von 105% ist auf Lösungsmittelreste im Produkt zurückzuführen.

Ausbeute: 2.26 g, 8.78 mmol, 105%.

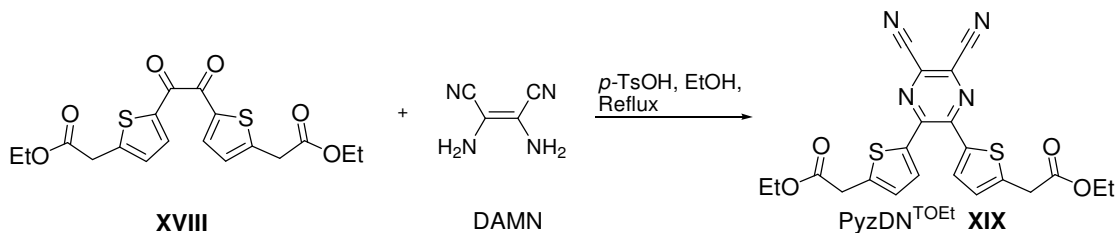
DC: $R_f = 0.24$ (DCM).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 9.4-7.3 (br s, 3H, NH), 1.84 (s, 4H, CH₂), 1.38 (s, 12H, CH₃).

IR: $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2958 (m), 2928 (m), 2863 (m), 1648 (m), 1540 (m), 1455 (s), 1337 (m), 1289 (m), 1238 (m), 1142 (s), 1083 (s), 1044 (m), 870 (m), 823 (w), 636 (m).

MS (ESI-HRMS(+)): m/z = 258.1710 [M+H]⁺, ber. für C₁₄H₁₉N₅H₁: 258.1713.

5.4.4 Synthese von PyzDN^{TOEt} XIX



6.43 g des nicht aufgereinigten Diketons **XVIII** (16.3 mmol, 1.0 eq), 2.29 g 2,3-Diaminomaleonitril (21.2 mmol, 1.3 eq) und eine Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure wurden in 150 mL EtOH über Nacht bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das LM am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt säulenchromatographisch (DCM) gereinigt. Der gelbe, kristalline Feststoff wurde am Feinvakuum getrocknet.

Anmerkung: Lösungen des Produkts werden durch Luftsauerstoff langsam zu DtcDN^{OEt} oxidiert. Das Produkt wird von Basen leicht in der α -Position des Carbonyls deprotoniert und ist in der Enolat-Form tiefblau gefärbt.

Ausbeute: 3.13 g, 6.72 mmol, 69%.

DC: R_f = 0.58 (DCM).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 7.58 (d, $^3J_{HH}$ = 3.9 Hz, 2H, H_{Thiophen}), 6.92 (d, $^3J_{HH}$ = 3.9 Hz, 2H, H_{Thiophen}), 4.23 (q, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 4H, CH₂CH₃), 3.88 (s, 4H, COCH₂), 1.31 (t, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, 6H, CH₂CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 169.4, 147.3, 143.8, 137.5, 131.3, 128.2, 127.9, 113.0, 61.7, 35.8, 14.1.

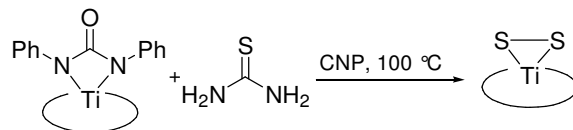
IR: $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2988 (m), 2933 (m), 2934 (m), 2232 (m, $\nu_{C\equiv N}$), 1720 (s), 1503 (w), 1455 (s), 1379 (s), 1328 (m), 1275 (w), 1208 (s), 1181 (s), 1153 (s), 1111 (m), 1023 (s), 934 (m), 813 (m), 588 (m), 526 (m).

UV/Vis (DCM): λ /nm = 405 (s), 333 (m).

MS (EI-HRMS(+)): m/z = 466.0777 [M]⁺, ber. für C₂₂H₁₈N₄O₄S₂: 466.0770.

5.5 Komplexe des unsubstituierten Liganden Pc

5.5.1 Synthese von [PcTi(S₂)]



50 mg [PcTi(PhN(CO)NPh)] (0.65 mmol, 1.0 eq) und 25 mg Thioharnstoff (3.25 mmol, 5.0 eq) wurden in 5 mL CNP für zwei Tage bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurden 50 mL Hexan zugegeben, der blaue Feststoff abgetrennt und mehrmals mit Hexan, MeCN und Et₂O extrahiert. Das erhaltene blaue Pulver wurde am Feinvakuum getrocknet. Entsprechend der Elementaranalyse ist der Gehalt an Schwefel zu niedrig, was auf eine Mischung von [PcTi(S₂)] und nicht-schwefelhaltigen Titanphthalocyaninen (z. B. [PcTiO]) hindeutet.

Rohausbeute: 17 mg, 0.03 mmol, 42%.

Elementaranalyse: (C₃₂H₁₆N₈S₂Ti, 624.0 g/mol)

gef. (ber.): C: 60.99% (61.44%), H: 3.00% (2.56%), N: 17.43% (17.92%), S: 3.50% (10.24%).

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 1607 (w), 1488 (m), 1412 (w), 1330 (m), 1285 (m), 1158 (w), 1118 (m), 1066 (s), 963 (m), 892 (m), 725 (vs), 551 (w), 501 (w), 424 (w).

UV/Vis (DCM): λ/nm = 690 (s), 626 (sh), 348 (s), 259 (s).

MS (APCI-HRMS(+)): m/z = 625.0491 [M+H]⁺, ber. für C₃₂H₁₇N₈S₂Ti: 625.0495.

5.5.2 Synthese von [PcTiS]

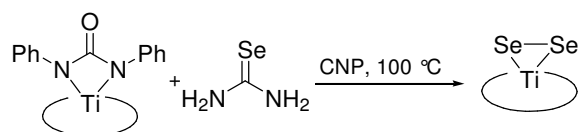


[PcTi(S₂)] wurde in DCM oder CHCl₃ mit einem Überschuss PPh₃ versetzt. Die Bildung von [PcTiS] und Ph₃PS konnte UV/Vis-spektroskopisch (nach 12 min) und ³¹P-NMR-spektroskopisch (nach 12 h) nachgewiesen werden (Ph₃PS: $\delta(^{31}\text{P})$ = 42.8 ppm).

UV/Vis (DCM): λ/nm = 695 (s), 632 (sh), 352 (s).

MS (APCI-HRMS(+)): m/z = 593.0772 [M+H]⁺, ber. für C₃₂H₁₇N₈STi: 593.0774.

5.5.3 Synthese von [PcTi(Se₂)]



50 mg [PcTi(PhN(CO)NPh)] (0.65 mmol, 1.0 eq) und 40 mg Selenoharnstoff (3.25 mmol, 5.0 eq) wurden in 5 mL CNP über Nacht bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurden 50 mL Hexan zugegeben, der blaue Feststoff abgetrennt und mehrmals mit Hexan, MeCN und Et₂O extrahiert. Das erhaltene blaue Pulver wurde am Feinvakuum getrocknet.

Rohausbeute: 29 mg, 0.04 mmol, 57%.

Elementaranalyse: (C₃₂H₁₆N₈Se₂Ti, 719.9 g/mol)

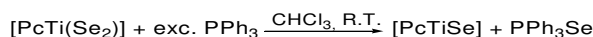
gef. (ber.): C: 54.26% (53.50%), H: 3.06% (2.25%), N: 16.05% (15.60%).

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 1606 (w), 1476 (w), 1411 (w), 1330 (m), 1284 (m), 1164 (w), 1118 (m), 1066 (s), 959 (s), 892 (m), 726 (vs), 570 (w), 500 (w), 429 (w).

UV/Vis (DCM): λ/nm = 690 (s), 630 (sh), 350 (s), 280 (s).

MS (APCI-HRMS(+)): m/z = 720.9378 [M+H]⁺, ber. für C₃₂H₁₇N₈Se₂Ti: 720.9390.

5.5.4 Synthese von [PcTiSe]

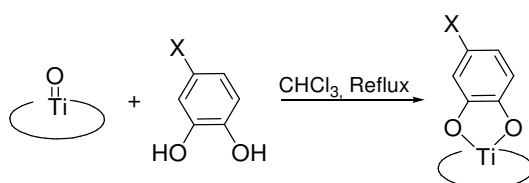


[PcTi(Se₂)] wurde in DCM oder CHCl₃ mit einem Überschuss PPh₃ versetzt. Die Bildung von Ph₃PSe konnte ³¹P-NMR-spektroskopisch (nach 72 h) nachgewiesen werden. Im UV/Vis-Spektrum wurde keine Veränderung beobachtet, was darauf hindeutet, dass das Edukt nicht rein, sondern mit [PcTiO] verunreinigt vorlag.

³¹P-NMR (122 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 35.3 (Ph₃PSe).

MS (APCI-HRMS(+)): m/z = 641.0214 [M-Se+H]⁺, ber. für C₃₂H₁₇N₈SeTi: 641.0217.

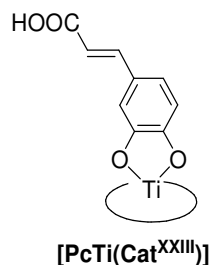
5.5.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von PcTi-Catecholaten (AAV 1)



[PcTiO] (1.0 eq) und das entsprechende Catechol (2.0 eq) wurden in Chloroform (30 mL pro 100 mg [PcTiO]) für 2 h unter Reflux erhitzt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt, der erhaltene Feststoff fünf Mal mit siedendem MeOH

extrahiert, mit Et₂O gewaschen und am Feinvakuum getrocknet. Die Produkte wurden in Form von blauen Pulvern erhalten.

5.5.6 Synthese von [PcTi(Cat^{XXIII})]^[8]



Nach AAV 1: 320 mg [PcTiO] (0.56 mmol, 1.0 eq), 201 mg **XXIII** (1.12 mmol, 2.0 eq), 90 mL Chloroform.

Ausbeute: 342 mg, 0.46 mmol, 83%.

Elementaranalyse: (C₄₁H₂₂N₈O₄Ti, 738.5 g/mol)

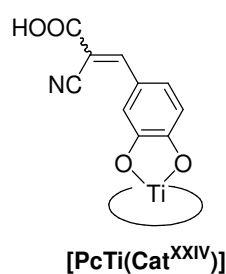
gef. (ber.): C: 65.78% (66.68%), H: 3.07% (3.00%), N: 15.26% (15.17%).

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 1700 (w), 1625 (w), 1288 (m), 1266 (m), 1116 (m), 1070 (m), 1046 (m), 895 (m), 726 (s), 639 (m), 420 (m).

UV/Vis (DCM): λ/nm = 692 (s), 628 (sh), 347 (s), 290 (m).

MS (APCI-HRMS(+)): m/z = 739.1318 [M+H]⁺, ber. für C₄₁H₂₃N₈O₄Ti: 739.1321.

5.5.7 Synthese von [PcTi(Cat^{XXIV})]



Nach AAV 1: 200 mg [PcTiO] (0.35 mmol, 1.0 eq), 142 mg **XXIV** (0.69 mmol, 2.0 eq), 60 mL Chloroform.

Ausbeute: 195 mg, 0.27 mmol, 78%.

Elementaranalyse: (C₄₂H₂₁N₉O₄Ti, 763.1 g/mol)

gef. (ber.): C: 66.34% (66.07%), H: 3.04% (2.77%), N: 16.70% (16.15%).

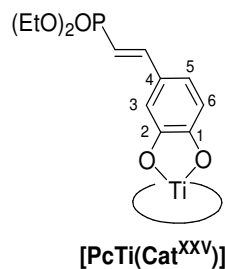
IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2212 (w, $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$), 1609 (w), 1505 (w), 1432 (w), 1332 (s), 1267 (m), 1117 (m), 1072 (s), 1055 (m), 895 (w), 840 (m), 731 (vs), 646 (m), 547 (m), 429 (w).

UV/Vis (DCM): $\lambda/\text{nm} = 692$ (s), 635 (sh), 348 (s), 289 (s).

MS (APCI-HRMS(+)): $m/z = 720.1368$ $[\text{M}-\text{CO}_2+\text{H}]^+$, ber. für $\text{C}_{41}\text{H}_{22}\text{N}_9\text{O}_2\text{Ti}$: 720.1375.

$m/z = 763.2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$, die Signalintensität ist zu gering für Hochauflösung.

5.5.8 Synthese von $[\text{PcTi}(\text{Cat}^{\text{XXV}})]$



Nach AAV 1: 100 mg $[\text{PcTiO}]$ (0.17 mmol, 1.0 eq), 90 mg **XXV** (0.35 mmol, 2.0 eq), 30 mL Chloroform.

Ausbeute: 95 mg, 0.11 mmol, 67%.

Elementaranalyse: ($\text{C}_{44}\text{H}_{31}\text{N}_8\text{O}_5\text{PTi}$, 831.2 g/mol)

gef. (ber.): C: 61.98% (63.62%), H: 3.95% (3.76%), N: 13.15% (13.49%).

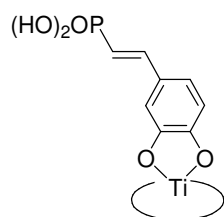
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 9.16\text{--}9.13$ (m, 8H, H_α), 8.23–8.20 (m, 8H, H_β), 6.33 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 20.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 17.1$ Hz, 1H, ArC-H), 5.46 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 1H, C5-H), 4.88 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 17.3$ Hz, $^2J_{\text{HP}} = 17.3$ Hz, 1H, PC-H), 4.33 (s, 1H, C3-H), 4.11 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, 1H, C6-H), 3.62 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 4H, CH_2), 0.95 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 6H, CH_3).

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 1606$ (w), 1419 (w), 1330 (m), 1280 (m), 1160 (w), 1116 (m), 1046 (s), 949 (s), 825 (m), 729 (vs), 678 (m), 542 (s), 503 (s), 416 (m).

UV/Vis (DCM): $\lambda/\text{nm} = 695$ (s), 632 (sh), 350 (s), 288 (s).

MS (APCI-HRMS(+)): $m/z = 831.1702$ $[\text{M}+\text{H}]^+$, ber. für $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_5\text{PTi}$: 831.1712.

5.5.9 Synthese von [PcTi(Cat^{XXVI})]

[PcTi(Cat^{XXVI})]

50 mg [PcTi(Cat^{XXV})] (0.06 mmol, 1.0 eq) wurden bei Raumtemperatur in 5 mL DCM gelöst. 27 mg TMSBr (0.18 mmol, 3.0 eq) wurden zugegeben und die Mischung für 3 h gerührt. Durch Zugabe von 2 mL Wasser wurde ein grüner Feststoff ausgefällt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Produkt mit EtOH gewaschen und am Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 39 mg, 0.05 mmol, 84%.

Elementaranalyse: (C₄₀H₂₃N₈O₅PTi, 774.1 g/mol)

gef. (ber.): C: 54.73% (62.03%), H: 3.21% (2.99%), N: 13.58% (14.47%).

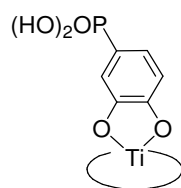
IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 1607 (w), 1489 (w), 1414 (w), 1330 (s), 1286 (m), 1162 (w), 1117 (s), 1066 (s), 960 (m), 892 (m), 726 (vs), 643 (m), 546 (w), 501 (w), 413 (w).

UV/Vis (DCM): λ/nm = 690 (s), 638 (sh), 340 (s), 290 (s).

MS (APCI-HRMS(+)): m/z = 695.1418 [M-PO₃H]⁺, ber. für C₄₀H₂₃N₈O₂Ti: 695.1421.

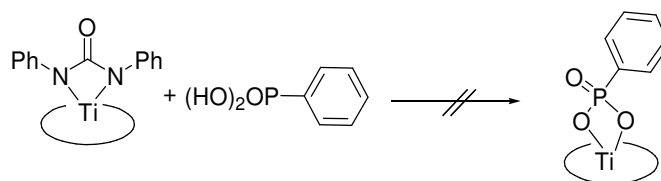
Anmerkung: Der Bindungsbruch der P-C-Bindung erfolgt vermutlich bei der Ionisierung im APCI-Massenspektrometer. Ein Bindungsbruch unter den gewählten Reaktionsbedingungen ist nicht anzunehmen.

5.5.10 Versuche zur Synthese von [PcTi(Cat^{XXVII})]^[8]

[PcTi(Cat^{XXVII})]

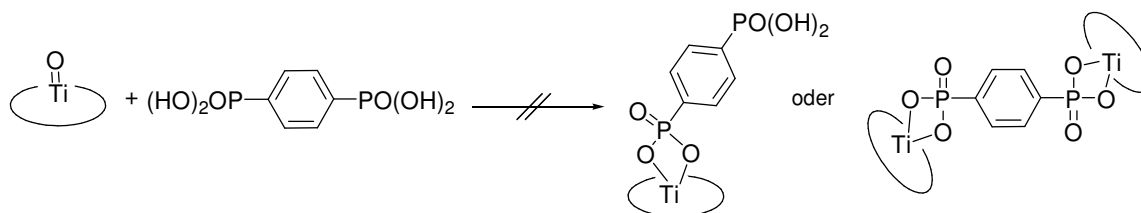
Nach AAV 1: 257 mg [PcTiO] (0.45 mmol, 1.0 eq), 187 mg **XXVII** (0.98 mmol, 2.2 eq), 30 mL Chloroform oder DMF. Es wurde [PcTiO] zurückgewonnen.

5.5.11 Versuche zur Synthese von [PcTi(Phenylphosphonat)]



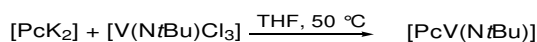
50 mg [PcTi(PhN(CO)NPh)] (0.07 mmol, 1.0 eq) und 18 mg Phenylphosphonsäure (0.11 mmol, 1.8 eq) wurden in 5 mL CNP für 2 h auf 160 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt mit Hexan ausgefällt sowie mit Toluol, MeCN und Et₂O gewaschen. Im MALDI-TOF-Massenspektrum wurden Spuren eines neuen Signals bei $m/z = 717$ beobachtet, welches eventuell dem gesuchten Molekülion entsprechen könnte. Ein hochaufgelöstes APCI-Spektrum konnte nicht erhalten werden. Das beobachtete Hauptsignal entsprach dem Protolyseprodukt [PcTiO]. Weitere Analysenmethoden (Elementaranalyse, IR, NMR, UV/Vis) erbrachten keine weiteren Hinweise auf das gewünschte Produkt.

5.5.12 Versuch zur Synthese von [PcTi(4-phenylenphosphonsäure-1-phosphonat)]



100 mg [PcTiO] (0.17 mmol, 1.0 eq) und 83 mg Phenyl-1,4-diphosphonsäure (0.35 mmol, 2.0 eq) wurden in 3 mL CNP über Nacht auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt mit Hexan ausgefällt und gewaschen und danach am Feinvakuum getrocknet. Es konnte mittels MALDI-TOF- oder APCI-Massenspektrometrie kein Umsatz nachgewiesen werden.

5.5.13 Synthese von [PcV(NtBu)]



210 mg [PcK₂] (0.36 mmol, 1.0 eq) wurden in 60 mL THF für 30 min gerührt. Die Lösung wurde über Celite® auf 226 mg [V(NtBu)Cl₃] (0.46 mmol, 1.3 eq) filtriert und die Mischung über Nacht bei 50 °C gerührt. Unlösliche Bestandteile wurden durch Filtrieren über Celite® abgetrennt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das schwarzblaue Pulver wurde mit Toluol und Hexan extrahiert und am Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 148 mg, 0.23 mmol, 65%.

Elementaranalyse: (C₃₆H₂₅N₉V, 734.4 g/mol)

gef. (ber.): C: 68.93% (68.14%), H: 2.90% (3.97%), N: 16.48% (19.86%).

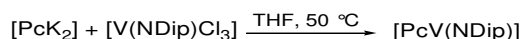
IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 1606 (w), 1499 (m), 1438 (m), 1333 (w), 1313 (m), 1276 (m), 1157 (w), 1117 (m), 1066 (m), 1001 (s), 947 (m), 872 (m), 778 (m), 753 (m), 729 (s).

UV/Vis (CNP): λ/nm = 698 (s), 665 (sh), 635 (w).

MS (MALDI-TOF): m/z = 633.9 [M]⁺, 618.9 [M-(Me)]⁺, 574.5 [M-(tBu)]⁺.

MS (APCI-HRMS): m/z = 635.1736 [M+H]⁺, ber. für C₃₆H₂₆N₉V: 635.1745.

5.5.14 Synthese von [PcV(NDip)]



210 mg [PcK₂] (0.36 mmol, 1.0 eq) wurden in 60 mL THF für 30 min gerührt. Die Lösung wurde über Celite® auf 330 mg [V(NDip)Cl₃] (0.46 mmol, 1.3 eq) filtriert und die Mischung über Nacht bei 50 °C gerührt. Unlösliche Bestandteile wurden durch Filtrieren über Celite® abgetrennt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das schwarzblaue Pulver wurde mit Toluol und Hexan extrahiert und am Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 156 mg, 0.21 mmol, 59%.

Elementaranalyse: (C₄₄H₃₃N₉V, 738.2 g/mol)

gef. (ber.): C: 69.10% (71.54%), H: 2.89% (4.50%), N: 17.19% (17.06%).

EPR (CNP/Toluol 1:3, 40 K): g_{iso} = 1.9906.

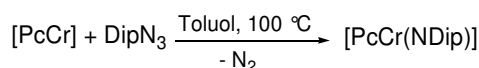
IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 1608 (w), 1497 (m), 1416 (m), 1331 (s), 1286 (m), 1259 (m), 1159 (w), 1117 (s), 1074 (s), 1001 (s), 896 (m), 799 (m), 752 (m), 725 (m).

UV/Vis (CNP): λ/nm = 699 (s), 668 (sh), 631 (w).

MS (MALDI-TOF): m/z = 737.7 [M]⁺, 574.5 [M-(Dip)]⁺.

MS (APCI-HRMS): m/z = 739.2372 [M+H]⁺, ber. für C₄₄H₃₄N₉V: 739.2371.

5.5.15 Synthese von [PcCr(NDip)]



Es wurden 100 mg [PcCr] (0.18 mmol, 1.0 eq) und 72 mg DipN₃ (0.36 mmol, 2.0 eq) in 50 mL Toluol für drei Tage auf 100 °C erhitzt. Es wurde eine stetige Gasentwicklung beobachtet. Die flüchtigen Bestandteile wurden entfernt und der Rückstand drei Mal mit

10 mL Pentan gewaschen. Das mikrokristalline, violette Produkt wurde bei 100 °C am Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 56 mg, 0.08 mmol, 42%.

Elementaranalyse: (C₄₄H₃₃N₉Cr, 739.2 g/mol)

gef. (ber.): C: 61.16% (71.44%), H: 3.66% (4.50%), N: 14.73% (17.04%).

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2959 (w), 1609 (w), 1558 (w), 1488 (m), 1412 (m), 1330 (s), 1259 (m), 1162 (m), 1117 (s), 1080 (s), 899 (m), 800 (w), 751 (m), 720 (s), 569 (w).

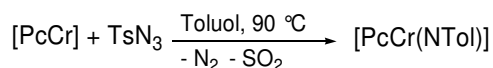
UV/Vis (CNP): λ/nm = 677 (s), 363 (s).

MS (MALDI-TOF): m/z = 738.9 [M]⁺, 563.8 [M-(NDip)]⁺.

MS (APCI-HRMS): m/z = 740.2342 [M+H]⁺, ber. für C₄₄H₃₄N₉Cr: 740.2337.

Anmerkung: Es konnten keine aussagekräftigen EPR-Spektren (CNP/Tol 1:3, 9.2 GHz erhalten werden.

5.5.16 Synthese von [PcCr(NTol)]



Es wurden 190 mg [PcCr] (0.34 mmol, 1.0 eq) und 450 mg TsN₃ (0.36 mmol, 2.0 eq) in 10 mL Toluol für zwei Tage auf 90 °C erhitzt. Hierbei wurde eine Gasentwicklung beobachtet. Die flüchtigen Bestandteile wurden fast vollständig entfernt und der Rückstand mit THF und Pentan gewaschen. Das mikrokristalline, violette Produkt wurde bei 100 °C im Vakuum getrocknet.

Anmerkung: Unter den gewählten Reaktionsbedingungen wird sowohl N₂ als auch SO₂ abgespalten.

Ausbeute: 112 mg, 0.17 mmol, 49%.

Elementaranalyse: (C₃₉H₂₃N₉Cr, 669.1 g/mol)

gef. (ber.): C: 63.97% (69.95%), H: 3.76% (3.46%), N: 16.82% (18.82%).

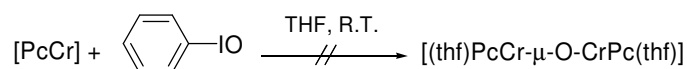
IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 1608 (w), 1488 (m), 1412 (m), 1330 (s), 1248 (m), 1201 (w), 1162 (m), 1117 (s), 1077 (s), 936 (m), 900 (w), 868 (m), 800 (w), 753 (m), 726 (s), 559 (w).

UV/Vis (CNP): λ/nm = 682 (s), 616 (sh), 346 (s).

MS (APCI-HRMS): m/z = 669.1475 [M+H]⁺, ber. für C₃₉H₂₄N₉Cr: 669.1477.

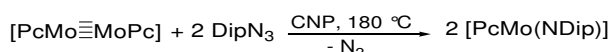
Anmerkung: Es konnten keine aussagekräftigen EPR-Spektren (CNP/Tol 1:3, 9.2 GHz erhalten werden.

5.5.17 Versuch zur gezielten Synthese von [(thf)PcCr- μ -O-CrPc(thf)]



Es wurden 100 mg [PcCr] (0.18 mmol, 2.0 eq) mit 19 mg Iodosobenzol (0.09 mmol, 1.0 eq) in 10 mL THF für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wurde auf 3 mL eingeeengt, mit 10 mL Pentan überschichtet und der erhaltene, blaue Feststoff am Feinvakuum getrocknet. Raman-Spektroskopie belegte, dass das Edukt zurückgewonnen wurde.

5.5.18 Synthese von [PcMo(NDip)]



Es wurden 170 mg [PcMo \equiv MoPc] (0.14 mmol, 0.5 eq) und 142 mg DipN₃ (0.70 mmol, 5.0 eq) in 15 mL CNP über Nacht auf 180 °C erhitzt. Hierbei wurde eine Gasentwicklung beobachtet. Das Produkt wurde durch Zugabe von 10 mL Pentan ausgefällt und ausgiebig mit Toluol und Pentan extrahiert. Das mikrokristalline, blaugrüne Produkt wurde bei 100 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 85 mg, 0.11 mmol, 38%.

Elementaranalyse: (C₄₄H₃₃N₉Mo, 785.2 g/mol)

gef. (ber.): C: 43.57% (67.43%), H: 3.04% (4.24%), N: 12.91% (16.08%).

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₅Br, 375 K): δ /ppm = 9.72 (m, 8H, *H_α*), 8.34 (m, 8H, *H_β*), 6.38 (m, 1H, *H_{para,Dip}*), 5.62 (m, 2H, *H_{meta,Dip}*), 1.39 (d, ²*J_{HH}* = 7 Hz, 12H, CH(CH₃)₂). Aufgrund der zu geringen Löslichkeit konnte das Signal von CH(CH₃)₂ nicht beobachtet werden.

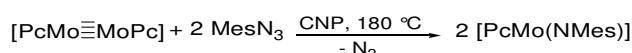
IR: $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 1605 (w), 1554 (w), 1467 (m), 1404 (w), 1327 (m), 1284 (m), 1258 (m), 1159 (m), 1115 (s), 1077 (s), 1059 (m), 970 (m), 893 (m), 799 (w), 748 (m), 716 (s), 569 (w).

UV/Vis (CNP): λ /nm = 713 (s), 664 (sh), 363 (s).

MS (MALDI-TOF): *m/z* = 783.2 [M]⁺.

MS (APCI-HRMS): *m/z* = 785.1891 [M+H]⁺, ber. für C₄₄H₃₃N₉Mo: 785.1918.

5.5.19 Synthese von [PcMo(NMes)]



Es wurden 500 mg [PcMo \equiv MoPc] (0.41 mmol, 0.5 eq) und 330 mg MesN₃ (2.05 mmol, 2.5 eq) in 10 mL CNP über Nacht auf 150 °C erhitzt. Es wurde eine stetige Gasentwicklung beobachtet. Die Reaktionsmischung wurde auf RT abgekühlt, das Produkt mit 40 mL abs. Hexan ausgefällt und gewaschen. Der Rückstand wurde abfiltriert, mehrmals mit siedendem

Toluol und MeCN extrahiert sowie anschließend mit Pentan gewaschen. Das mikrokristalline, blaugrüne Produkt wurde bei 100 °C im Vakuum getrocknet. Der Versuch weiterer Reinigung durch Sublimation der Verunreinigungen in einer Quarzglasampulle bei 400 °C im FV blieb ohne Erfolg.

Ausbeute: 280 mg, 0.38 mmol, 46%.

Elementaranalyse: (C₄₁H₂₇N₉Mo, 741.7 g/mol)

gef. (ber.): C: 44.10% (66.40%), H: 2.70% (3.67%), N: 12.23% (17.00%).

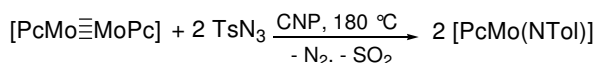
¹H-NMR (400 MHz, C₆D₅Br, 375 K): δ/ppm = 9.81-9.76 (m, 8H, H_α), 8.40-8.34 (m, 8H, H_β). Aufgrund der sehr geringen Signalintensität konnten die Signale des Axialliganden nicht beobachtet werden.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2920 (w), 2848 (w), 1603 (w), 1465 (m), 1400 (m), 1328 (s), 1282 (m), 1160 (w), 1117 (s), 1068 (s), 1029 (m), 970 (m), 993 (m), 851 (w), 784 (m), 773 (m), 746 (s), 724 (s), 713 (s), 640 (m), 591 (m), 569 (m), 439 (w)

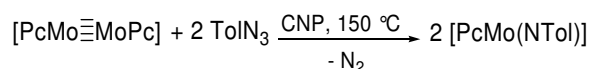
UV/Vis (CNP): λ/nm = 730 (sh), 701 (s), 664 (sh), 364 (sh).

MS (APCI-HRMS): m/z = 744.1516 [M+H]⁺, ber. für C₄₁H₂₇N₉Mo: 744.1518.

5.5.20 Synthese von [PcMo(NTol)]



Methode 1: Es wurden 200 mg [PcMo≡MoPc] (0.16 mmol, 0.5 eq) und 316 mg TsN₃ (0.70 mmol, 5.0 eq) in 10 mL CNP über Nacht auf 180 °C erhitzt. Hierbei wurde eine Gasentwicklung beobachtet. Das Produkt wurde durch Zugabe von 10 mL Pentan ausgefällt und ausgiebig mit Toluol und Pentan extrahiert. Das mikrokristalline, blaugrüne Produkt wurde bei 100 °C im Vakuum getrocknet. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen wird sowohl N₂ als auch SO₂ abgespalten.



Methode 2: 528 mg [PcMo≡MoPc] (0.43 mmol, 0.5 eq) und 283 mg TolN₃ (2.13 mmol, 2.5 eq) wurden über Nacht bei 150 °C gerührt, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten war. Die Aufarbeitung erfolgte analog zu Methode 1.

Ausbeute: 408 mg, 0.57 mmol, 66%.

Elementaranalyse: (C₃₉H₂₃N₉Mo, 715.1 g/mol)

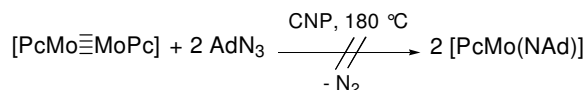
gef. (ber.): C: 50.21% (65.64%), H: 2.41% (3.25%), N: 14.20% (17.66%).

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 1604 (w), 1496 (w), 1472 (w), 1414 (m), 1329 (m), 1285 (m), 1156 (s), 1116 (m), 1062 (s), 1028 (m), 969 (m), 894 (w), 778 (w), 751 (m), 723 (s), 538 (w).

UV/Vis (CNP): $\lambda/\text{nm} = 732$ (s), 701 (m), 664 (sh), 363 (s).

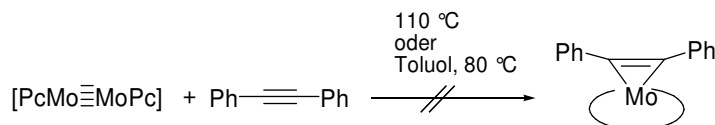
MS (APCI-HRMS): $m/z = 715.1123$ $[\text{M}]^+$, ber. für $\text{C}_{39}\text{H}_{23}\text{N}_9\text{Mo}$: 715.1134.

5.5.21 Versuch der Synthese von $[\text{PcMo}(\text{NAd})]$



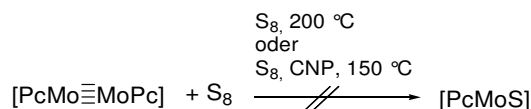
Es wurden 150 mg $[\text{PcMo}\equiv\text{MoPc}]$ (0.12 mmol, 0.5 eq) und 87 mg AdN_3 (0.49 mmol, 2.0 eq) in 10 mL CNP über Nacht auf 180 °C erhitzt, wobei keine Gasentwicklung beobachtet wurde. Der Feststoff wurde nach Zugabe von 10 mL Pentan abgetrennt und ausgiebig mit Toluol und Pentan extrahiert. Im MALDI-TOF-MS konnten Spuren eines Signals bei $m/z = 757.7$ neben den Signalen des Edukts beobachtet werden. Im APCI-HRMS-Spektrum konnte die Zielverbindung nicht nachgewiesen werden.

5.5.22 Versuch zur Synthese von $[\text{PcMo}(\text{PhCCPh})]$

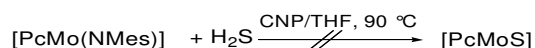


100 mg $[\text{PcMo}\equiv\text{MoPc}]$ (0.08 mmol, 0.5 eq) und 292 mg Tolan (1.64 mmol, 10 eq) wurden innig verrieben und bei 110 °C über Nacht gerührt. Es wurde kein toluol- oder THF-lösliches Produkt erhalten. Die Durchführung der Reaktion in 40 mL Toluol bei 80 °C und 7 d Reaktionsdauer lieferte ebenfalls nicht das gewünschte Produkt.

5.5.23 Versuche zur Synthese von $[\text{PcMoS}]$



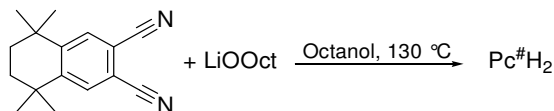
Versuch a): Es wurden 200 mg $[\text{PcMo}\equiv\text{MoPc}]$ (0.16 mmol, 0.5 eq) und 165 mg S_8 (0.64 mmol, 4.0 eq) unter folgenden Bedingungen umgesetzt: a) 15 min, 200 °C; b) 10 mL CNP, 150 °C, über Nacht.



Versuch b): Es wurden 50 mg $[\text{PcMo}(\text{NMes})]$ (0.16 mmol, 0.5 eq) in 5 mL CNP und 0.5 mL einer H_2S -Lösung (8.66 mg/g in THF, 1.43 mmol, 4.5 eq) für fünf Tage bei 90 °C gerührt. Das gewünschte Produkt konnte massenspektrometrisch nicht nachgewiesen werden.

5.6 Verbindungen des Liganden Pc[#]

5.6.1 Synthese von Pc[#]H₂



176 mg Lithium (25.1 mmol, 5.0 eq) wurden über Nacht in 10 mL Octanol vollständig zu LiOOct umgesetzt. Danach wurde die Suspension für 30 Minuten bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurden 1.2 g PN[#] (5.04 mmol, 1.0 eq) zugegeben und das Gemisch für 24 h auf 130 °C erhitzt. Wenige Minuten nach Erreichen der Reaktionstemperatur färbte sich die Lösung tiefblau, und ein mikrokristalliner violetter Feststoff fiel aus. Das Produkt wurde durch Zugabe eines Gemischs aus 60 mL MeOH und 1 mL 85%iger Phosphorsäure protolysiert und vollständig ausgefällt. Der türkisfarbene Feststoff wurde abgetrennt und drei Mal bei 50 °C mit je 60 mL MeOH digeriert. Das Produkt wurde mit Et₂O gewaschen und am Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 733 mg, 0.77 mmol, 73%.

Elementaranalyse: (C₆₄H₇₄N₈, 955.1 g/mol)

gef. (ber.): C: 80.46% (77.57%), H: 7.73% (7.61%), N: 11.06% (11.73%).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 9.48 (s, 8H, H_α), 2.06 (s, 16H, H_ε), 1.81 (s, 48H, H_{δ1+2}), -0.03 (s, 2H, NH).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 148.4, 134.7, 121.3, 36.1, 35.6, 33.0.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2956 (s), 2920 (s), 2853 (s), 1619 (m), 1575 (m), 1455 (s), 1360 (m), 1303 (m), 1258 (m), 1184 (w), 1072 (m), 1006 (s), 946 (m), 845 (m), 753 (s).

UV/Vis (DCM): λ/nm = 710 (s), 677 (s), 650 (sh), 342 (s).

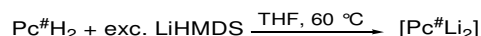
Fluoreszenz (DCM): λ/nm = 716 (s).

Fluoreszenzquantenausbeute (DCM): λ_{Ex} = 610 nm, Φ_F = 0.14.

MS (MALDI-TOF(+)): m/z = 955.6 [M]⁺.

MS (APCI-HRMS(+)): m/z = 955.6115 [M+H]⁺, ber. für C₆₄H₇₅N₈: 955.6109.

5.6.2 Synthese von [Pc[#]Li₂]



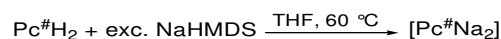
50 mg Pc[#]H₂ (0.05 mmol, 1.0 eq) und 40 mg LiHMDS (0.24 mmol, 4.8 eq) wurden über Nacht in 5 mL THF bei 60 °C gerührt. Der entstandene blaue Feststoff wurde abgetrennt, mit Pentan gewaschen und am Feinvakuum getrocknet. ¹H-NMR-spektrometrisch konnte neben dem gewünschten Produkt auch Pc[#]H₂ nachgewiesen werden.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃ + 1 Tor. THF-d₈): δ/ppm = 9.29 (s, 8H, H_α), 2.03 (s, 16H, H_ε), 1.86 (s, 48H, H_{δ1+2}).

UV/Vis (DCM): λ/nm = 680 (s), 611 (sh), 343 (m).

MS (MALDI-TOF(+)): m/z = 967.8 [M]⁺, 961.7 [Pc[#]LiH].

5.6.3 Synthese von [Pc[#]Na₂]



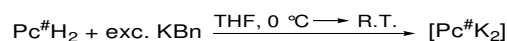
Es wurden 50 mg Pc[#]H₂ (0.05 mmol, 1.0 eq) und 48 mg NaHMDS (0.26 mmol, 5.0 eq) in 5 mL THF über Nacht auf 60 °C erhitzt. Danach wurden die flüchtigen Bestandteile bei vermindertem Druck entfernt und der blaugrüne Feststoff mit Toluol und Pentan gewaschen.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃ + 1 Tor. THF-d₈): δ/ppm = 9.29 (s, 8H, H_α), 1.98 (s, 16H, H_ε), 1.74 (s, 48H, H_{δ1+2}).

UV/Vis (DCM): λ/nm = 683 (s), 619 (sh), 340 (m).

MS (MALDI-TOF(+)): m/z = 1000.2 [M]⁺.

5.6.4 Synthese von [Pc[#]K₂]



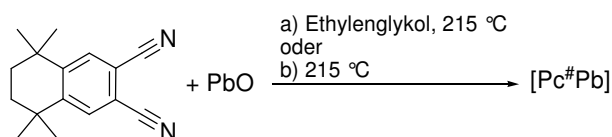
70 mg Pc[#]H₂ (0.07 mmol, 1 eq) wurden in 8 mL THF suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Eine Lösung von 24 mg Benzylkalium (0.18 mmol, 2.5 eq) wurde zugetropft und die Mischung über 3 h auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Filtrieren über Celite® wurden die flüchtigen Bestandteile am Feinvakuum entfernt. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte, dass der isolierte Feststoff eine Mischung aus 70 % Produkt und 30 % Edukt war.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 9.31 (s, 8H, H_α), 2.02 (s, 16H, H_ε), 1.77 (s, 48H, H_{δ1+2}).

UV/Vis (DCM): λ/nm = 681 (s), 616 (sh), 345 (m), 252 (s).

MS (MALDI-TOF(+)): m/z = 1033.2 [M]⁺.

5.6.5 Synthese von [Pc#Pb]



Methode a: Es wurden 1.0 g PN[#] (4.20 mmol, 1.4 eq) und 665 mg Blei(II)oxid (2.97 mmol, 1.0 eq) in 4 mL Ethylenglykol im vorgeheizten Metallbad für 4 h auf 215 °C erhitzt. Die erkaltete braungrüne Mischung wurde mehrfach mit je 20 mL THF digeriert. Die vereinigten organischen Phasen wurden eingeeengt und mit EtOH versetzt, worauf ein grünes Pulver ausfiel. Nach dem Abtrennen wurde der Feststoff am Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 50 mg, 0.04 mmol, 15%.

Methode b: Es wurden 200 mg PN[#] (0.85 mmol, 3.5 eq) im vorgeheizten Metallbad bei 215 °C geschmolzen. Dann wurden 53 mg Blei(II)oxid (0.24 mmol, 1.0 eq) zugegeben und weitere 2 h erhitzt. Es bildete sich ein grüner Feststoff, welcher durch Extraktion mit MeCN, Hexan und Et₂O gereinigt wurde. Das Produkt wurde am Feinvakuum getrocknet.

Anmerkung: [Pc#Pb] kann durch Protolyse mit Essigsäure quantitativ zu Pc[#]H₂ umgesetzt werden.

Ausbeute: 60 mg, 0.05 mmol, 22%.

Elementaranalyse: (C₆₄H₇₂N₈Pb, 1160.6 g/mol)

gef. (ber.): C: 57.36% (66.12%), H: 6.42% (6.42%), N: 7.35% (9.64%).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 9.42 (s, 8H, H_α), 2.04 (s, 16H, H_ε), 1.84 (s, 24H, H_{δ1}), 1.75 (s, 24H, H_{δ2}).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 153.9, 148.1, 135.7, 121.3, 36.0, 35.6, 33.2, 32.7.

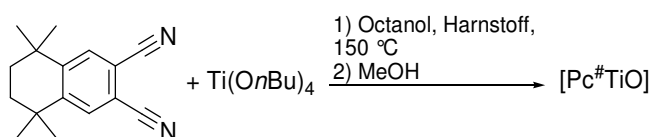
IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2955 (s), 2922 (s), 2857 (s), 1482 (m), 1455 (s), 1426 (w), 1361 (m), 1305 (m), 1259 (m), 1186 (w), 1075 (s), 1018 (s), 982 (m), 897 (m), 854 (m), 797 (s), 696 (s).

UV/Vis (DCM): λ/nm = 735 (s), 650 (sh), 357 (s), 273 (s).

MS (MALDI-TOF(+)): m/z = 1161.5 [M]⁺.

MS (APCI-HRMS(+)): m/z = 1161.5706 [M+H]⁺, ber. für C₆₄H₇₃N₈Pb: 1161.5727.

5.6.6 Synthese von [Pc[#]TiO]



Es wurden 1.0 g PN[#] (4.20 mmol, 4.2 eq), 340 mg Ti(OnBu)₄ (1.00 mmol, 1.0 eq) und 133 mg Harnstoff (2.22 mmol, 2.2 eq) in 1 mL 1-Octanol für 6 h im vorgeheizten Ölbad bei 150 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 15 mL MeOH zugegeben und die Mischung über Nacht gerührt. Der entstandene grüne Feststoff wurde filtriert und drei Mal mit siedendem MeOH und ein Mal mit siedendem Hexan extrahiert. Der grüne Feststoff wurde am Feinvakuum getrocknet. Geeignete Kristalle für die Röntgendiffraktometrie konnten aus gesättigten Lösungen in Benzol, DCM oder Chloroform unter Ausschluss von Licht und Sauerstoff erhalten werden.

Ausbeute: 513 mg, 0.50 mmol, 50%.

Elementaranalyse: (C₆₄H₇₂N₈OTi, 1017.2 g/mol)

gef. (ber.): C: 74.51% (75.35%), H: 7.21% (7.41%), N: 11.02% (10.98%).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 9.62 (s, 8H, H_α), 2.08 (s, 16H, H_ε), 1.89 (s, 24H, H_{δ1}), 1.81 (s, 24H, H_{δ2}).

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 9.93 (s, 8H, H_α), 1.81 (s, 16H, H_ε), 1.56 (s, 24H, H_{δ1}), 1.53 (s, 24H, H_{δ2}).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 152.2, 149.4, 135.0, 121.9, 36.1, 35.4, 33.0, 32.8.

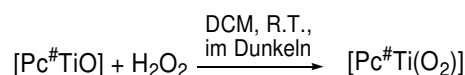
IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2959(s), 2922(s), 2860(m), 1616(w), 1493(m), 1320(s), 1306(s), 1188(w), 1113(w), 1071(s), 977(m, $\nu_{\text{Ti=O}}$), 870(m), 763(w), 753(w), 708(m).

UV/Vis (DCM): λ/nm = 713 (s), 683 (sh), 641 (w), 348 (m), 237 (m).

Fluoreszenz (DCM): λ/nm = 724 (s).

MS (APCI-HRMS(+)): m/z = 1071.5380 [M+H]⁺, C₆₄H₇₃N₈OTi requires 1017.5383.

5.6.7 Synthese von [Pc[#]Ti(O₂)]



Während der Reaktion und Aufarbeitung wurden alle Glasgeräte in Alufolie eingewickelt, um das Produkt vor Licht zu schützen. 50 mg [Pc[#]TiO] (0.05 mmol, 1.0 eq) in 10 mL DCM und 9 µL H₂O₂ (30% in Wasser, 0.07 mmol, 1.5 eq) wurden für 2 h bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Die Mischung wurde mit Wasser extrahiert, bis kein Peroxid mehr nachgewiesen werden konnte (wässr. KI-Lösung). Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute: 12 mg, 0.01 mmol, 24%.

Elementaranalyse: (C₆₄H₇₂N₈O₂Ti, 1034.6 g/mol)

gef. (ber.): C: 68.61% (74.40%), H: 7.03% (7.02%), N: 10.61% (10.84%).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 9.58 (s, 8H, H_α), 2.07 (s, 16H, H_ε), 1.86 (s, 24H, H_{δ1}), 1.80 (s, 24H, H_{δ2}).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 152.2, 149.6, 134.3, 122.3, 35.3, 34.4, 31.8, 31.7.

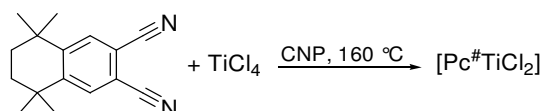
IR: $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2959 (m), 2922 (m), 2860 (m), 1616 (w), 1499 (m), 1456 (m), 1433 (w), 1386 (w), 1306 (s), 1260 (m), 1188 (m), 1090 (s), 1071 (s), 1018 (s), 895 (m, ν_{O-O}), 867 (m), 792 (s), 707 (m), 642 (w, $\nu_{Ti-O \text{ sym}}$), 609 (m, $\nu_{Ti-O \text{ asym}}$).

UV/Vis (DCM): λ/nm = 714 (s), 644 (sh), 348 (s), 281 (s).

MS (MALDI-TOF(+)): m/z = 1035.1 [M]⁺.

MS (APCI-HRMS(+)): m/z = 1017.5376 [M-O+H]⁺, ber. für C₆₄H₇₃N₈OTi: 1017.5387.

5.6.8 Synthese von *cis*-[Pc[#]TiCl₂]



Es wurden 1.0 g PN[#] (4.20 mmol, 4.4 eq) und 179 mg TiCl₄ (0.95 mmol, 1.0 eq) in 6 mL CNP im vorgeheizten Ölbad über Nacht bei 160 °C gerührt. Etwa 1 h nach Erreichen der Reaktionstemperatur färbte sich die Mischung braun-grün. Nach dem Erkalten wurden 10 mL Pentan zugegeben, woraufhin ein mikrokristalliner violetter Feststoff ausfiel. Dieser wurde mit je 10 mL Pentan gewaschen, bis die Waschlösung klar war. Danach wurde der Feststoff drei Mal mit je 15 mL THF gewaschen. Nach dem Trocknen am Feinvakuum wurde das Produkt teils als grünes Pulver, teils als violette Mikrokristalle erhalten. Geeignete Kristalle für die Röntgendiffraktometrie konnten aus einer gesättigten DCM-Lösung bei 4 °C erhalten werden.

Anmerkung: Anstelle von [TiCl₄] kann auch festes [TiCl₄(thf)₂] eingesetzt werden. Die Reaktion liefert [Pc[#]TiCl₂] in einer Ausbeute von 27%. Im Vergleich zu anderen Pc[#]Ti-Verbindungen ist [Pc[#]TiCl₂] deutlich schlechter löslich.

Ausbeute: 512 mg, 0.48 mmol, 50%.

Elementaranalyse: (C₆₄H₇₂Cl₂N₈Ti, 1070.5 g/mol)

gef. (ber.): C: 68.42% (71.70%), H: 6.61% (6.77%), N: 10.08% (10.45%).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 9.67 (s, 8H, H_α), 2.08 (s, 16H, H_ε), 1.88 (s, 24H, H_{δ1}), 1.81 (s, 24H, H_{δ2}).

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2956 (s), 2922 (s), 2859 (s), 1615 (w), 1492 (m), 1455 (m), 1431 (m), 1385 (w), 1305 (s), 1257 (m), 1187 (w), 1087 (s), 1066 (s), 974 (2), 868 (m), 789 (s), 706 (m).

UV/Vis (DCM): λ/nm = 713 (s), 640 (sh), 348 (m), 235 (s).

MS (APCI-HRMS(+)): m/z = 1031.5543 $[\text{M}-2\text{Cl}+\text{OMe}]^+$, ber. für $\text{C}_{65}\text{H}_{75}\text{N}_8\text{OTi}$: 1031.5541. Anmerkung: Die Methanalyse erfolgt während der APCI-Messung.

5.6.9 Synthese von $[\text{Pc}^{\#}\text{Ti}(\text{N}t\text{Bu})]$



In 5 mL Toluol wurden 7 mg *tert*-Butylamin (0.10 mmol, 2.1 eq) mit 0.06 mL *n*BuLi-Lösung (1.6 M in Hexan, 0.10 mmol, 2.1 eq) versetzt und 1 h gerührt. Anschließend wurde die Mischung zu 50 mg $[\text{Pc}^{\#}\text{TiCl}_2]$ (0.05 mmol, 1.0 eq) in 5 mL Toluol zugetropft. Es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, worauf sich eine grüne Lösung und ein farbloser Feststoff bildeten. Die Mischung wurde über Celite® filtriert und flüchtige Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der grüne Feststoff wurde mit Hexan gewaschen und am Feinvakuum getrocknet.

Anmerkung: Die Umsetzung von $[\text{Pc}^{\#}\text{Li}_2]$ mit $[\text{Ti}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_2\text{Py}_3]$ lieferte ebenfalls $[\text{Pc}^{\#}\text{Ti}(\text{N}t\text{Bu})]$. Das Produkt war allerdings mit $[\text{Pc}^{\#}\text{LiH}]$ verunreinigt.

Ausbeute: 10 mg, 0.01 mmol, 21%.

Elementaranalyse: ($\text{C}_{68}\text{H}_{81}\text{N}_9\text{Ti}$, 1071.6 g/mol)

gef. (ber.): C: 57.36% (66.12%), H: 6.42% (6.42%), N: 7.35% (9.64%).

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 9.55 (s, 8H, H_α), 2.07 (s, 16H, H_ϵ), 1.88 (s, 24H, $H_{\delta 1}$), 1.78 (s, 24H, $H_{\delta 2}$), -1.36 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 151.2, 148.3, 120.8, 35.1, 34.3, 32.0, 31.8. Nicht alle quartären C-Atome wurden detektiert.

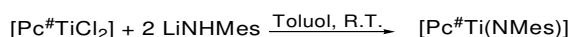
IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2957 (m), 2920 (m), 2858 (m), 1614 (w), 1454 (m), 1308 (s), 1011 (s), 765 (m), 684 (m), 454 (w).

UV/Vis (DCM): λ/nm = 710 (s), 645 (sh), 344 (m), 240 (s).

MS (MALDI-TOF(+)): m/z = 1073.5 $[\text{M}]^+$, 1058.6 $[\text{M}-\text{Me}]^+$, 1018.5 $[\text{M}-t\text{Bu}]^+$, 1002.4 $[\text{M}-\text{N}t\text{Bu}]^+$.

MS (APCI-HRMS(+)): m/z = 1072.6183 $[\text{M}+\text{H}]^+$, ber. für $\text{C}_{68}\text{H}_{82}\text{N}_9\text{Ti}$: 1072.6167.

5.6.10 Synthese von [Pc[#]Ti(NMes)]



In 5 mL Toluol wurden 65 mg Mesitylamin (0.48 mmol, 2.1 eq) mit 0.3 mL *n*BuLi-Lösung (1.6 M in Hexan, 0.48 mmol, 2.1 eq) versetzt und 1 h gerührt, wobei eine Suspension entstand. Anschließend wurde die Mischung zu 250 mg [Pc[#]TiCl₂] (0.23 mmol, 1.0 eq) in 5 mL Toluol zugetropft. Es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, worauf sich eine grüne Lösung und ein farbloser Feststoff bildeten. Die Mischung wurde über Celite® filtriert, mit THF nachgespült und flüchtige Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der blaue Feststoff wurde mit MeCN und Pentan gewaschen und am Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 198 mg, 0.175 mmol, 75%.

Elementaranalyse: (C₇₃H₈₃N₉Ti, 1133.6 g/mol)

gef. (ber.): C: 75.29% (77.24%), H: 7.15% (7.37%), N: 10.09% (11.11%).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 9.55 (s, 8H, *H*_α), 5.44 (s, 2H, *H*_{Ar,Mes}), 2.07 (s, 16H, *H*_ε), 1.88 (s, 24H, *H*_{δ1}), 1.79 (s, 24H, *H*_{δ2}), 1.45, (s, 3H, *C*_{para,Mes}*H*₃), -0.18 (s, 6H, *C*_{ortho,Mes}*H*₃).

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 10.03 (s, 8H, *H*_α), 5.30 (s, 2H, *H*_{Ar,Mes}), 1.78 (s, 16H, *H*_ε), 1.56 (s, 24H, *H*_{δ1}), 1.52 (s, 24H, *H*_{δ2}), 1.28, (s, 3H, *C*_{para,Mes}*H*₃), 0.11 (s, 6H, *C*_{ortho,Mes}*H*₃).

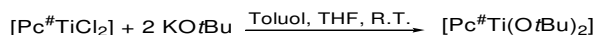
¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 152.4, 149.1, 136.5, 132.3, 129.3, 126.6, 122.3, 36.0, 35.7, 32.7, 32.6, 20.2, 16.9.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2956 (m), 2921 (m), 2857 (m), 1467 (m), 1306 (s), 1187 (m), 1068 (s), 850 (m), 707 (m) 543 (w).

UV/Vis (DCM): λ/nm = 710 (s), 640 (sh), 343 (s), 238 (s).

MS (APCI-HRMS(+)): *m/z* = 1134.6300 [M+H]⁺, ber. für C₇₃H₈₄N₉Ti: 1134.6324.

5.6.11 Synthese von *trans*-[Pc[#]Ti(O*t*Bu)₂]



In einem Gemisch aus 3 mL Toluol und 1 mL THF wurden 50 mg [Pc[#]TiCl₂] (0.05 mmol, 1.0 eq) und 11 mg KO*t*Bu (0.10 mmol, 2.1 eq) für 3 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Suspension langsam in eine grüne Lösung überging. Es wurde über Celite® filtriert, mit THF gewaschen und flüchtige Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der grüne Feststoff wurde mit Hexan gewaschen und am Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 9 mg, 0.01 mmol, 17%.

Elementaranalyse: (C₇₂H₉₀N₈O₂Ti, 1146.8 g/mol)

gef. (ber.): C: 75.09% (75.37%), H: 7.80% (7.91%), N: 9.69% (9.77%).

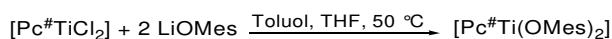
¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 10.01 (s, 8H, H_α), 1.75 (s, 16H, H_ε), 1.50 (s, 48H, H_{δ1+2}), -1.91 (s, 18H, C(CH₃)₃).

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2958 (s), 2922 (s), 2859 (s), 1616 (w), 1471 (m), 1319 (s), 1305 (s), 1216 (w), 1183 (m), 1063 (s), 999 (s), 871 (m), 859 (s), 789 (m), 707 (m), 567 (m).

UV/Vis (DCM): λ/nm = 712 (s), 639 (sh), 340 (s).

MS (APCI-HRMS(+)): m/z = 1147.6754 [M+H]⁺, ber. für C₇₂H₉₀N₈O₂Ti: 1147.6748.

5.6.12 Synthese von *cis*-[Pc[#]Ti(OMes)₂]



In einem Gemisch aus 3 mL Toluol und 1 mL THF wurden 50 mg [Pc[#]TiCl₂] (0.05 mmol, 1.0 eq) und 14 mg LiOMes (0.10 mmol, 2.1 eq) über Nacht bei 50 °C gerührt, wobei die Suspension langsam in eine grüne Lösung überging. Es wurde über Celite® filtriert, mit THF gewaschen und flüchtige Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der blaue Feststoff wurde mit Hexan gewaschen und am Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 20 mg, 0.02 mmol, 34 %.

Elementaranalyse: (C₈₂H₉₄N₈O₂Ti, 1270.7 g/mol)

gef. (ber.): C: 71.04% (77.45%), H: 7.44% (7.45%), N: 8.21% (8.81%).

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 9.92 (s, 8H, H_α), 5.46 (s, 4H, H_{Ar,Mes}), 1.76 (s, 16H, H_ε), 1.56 (s, 24H, H_{δ1}), 1.49 (s, 24H, H_{δ2}), 1.37 (s, 6H, C_{para,Mes}CH₃), 0.38 (s, 12H, C_{ortho,Mes}CH₃).

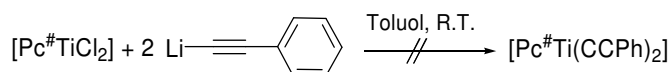
¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 154.2, 149.2, 135.3, 130.8, 129.5, 129.1, 123.2, 122.9, 122.0, 36.0, 35.6, 32.8, 32.7, 20.5, 15.8.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2956 (s), 2921 (s), 2858 (s), 1615 (w), 1456 (s), 1432 (m), 1363 (w), 1305 (s), 1239 (m), 1187 (m), 1066 (s), 1022 (s), 986 (m), 896 (m), 859 (s), 759 (m), 664 (m), 546 (m).

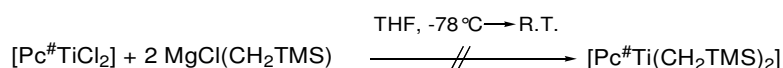
UV/Vis (DCM): λ/nm = 717 (s), 643 (sh), 337 (s).

MS (APCI-HRMS(+)): m/z = 1031.5543 [M-2OMes+OMe]⁺, ber. für C₆₅H₇₅N₈O₂Ti: 1031.5541. Anmerkung: Die Methanolyse erfolgt während der APCI-Messung.

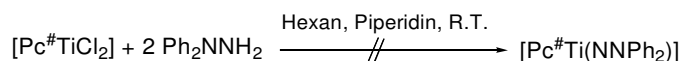
5.6.13 Umsetzungen von [Pc[#]TiCl₂] mit weiteren Alkali- und Erdalkalimetallbasen



Versuch a: Es wurden 50 mg [Pc[#]TiCl₂] (0.05 mmol, 1.0 eq) in 10 mL Toluol suspendiert. 0.01 mL Phenylacetylen (0.10 mmol, 2.1 eq) in 5 mL Toluol wurden mit 0.06 mL *n*BuLi-Lösung (1.6 M in Hexan, 0.10 mmol, 2.1 eq) versetzt und zur [Pc[#]TiCl₂]-Suspension zugetropft. Eine blaue Lösung wurde gebildet, welche über Celite® filtriert und eingeeengt wurde. Der blaue Feststoff wurde mit Hexan gewaschen und am Feinvakuum getrocknet. NMR-spektroskopisch konnte kein eindeutiges Produkt identifiziert werden.

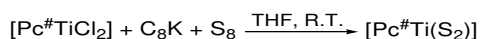


Versuch b: Es wurden 50 mg [Pc[#]TiCl₂] (0.05 mmol, 1.0 eq) bei -78 °C in 6 mL THF suspendiert. 0.15 mL einer MgCl(CH₂TMS)-Lösung (0.62 M in Et₂O, 0.10 mmol, 2.1 eq) wurden zugegeben und die Mischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die entstandene braune Lösung wurde eingeeengt und der schwarze Feststoff mit Pentan gewaschen. Der erhaltene grüne Feststoff konnte NMR-spektroskopisch nicht identifiziert werden.

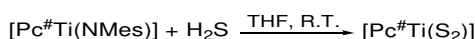


Versuch c: Es wurden 50 mg [Pc[#]TiCl₂] (0.05 mmol, 1.0 eq) in 5 mL Hexan suspendiert. Hierzu wurden 18.7 µL Piperidin (0.19 mmol, 4.0 eq) und 4.2 µL *N,N*-Dimethylhydrazin (0.06 mmol, 1.2 eq) zugegeben. Nachdem über Nacht gerührt worden war, wurde der grüne Feststoff abgetrennt, in 6 mL Toluol/THF (5:1) aufgenommen, über Celite® filtriert und das Filtrat eingeeengt. NMR-spektroskopisch konnte kein eindeutiges Produkt identifiziert werden.

5.6.14 Synthese von [Pc[#]Ti(S₂)]



Methode 1: 50 mg [Pc[#]TiCl₂] (0.05 mmol, 1.0 eq), 31 mg C₈K (0.23 mmol, 5.0 eq) und 12 mg S₈ (0.05 mmol, 1.0 eq) in 20 mL THF wurden über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene grüne Lösung wurde über Celite® filtriert, die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der grüne Feststoff mit Hexan gewaschen. Um Reste von elementarem Schwefel zu entfernen und analytisch reines Produkt zu erhalten wurde der Feststoff in DCM aufgenommen und über eine kurze Kieselgel-Säule filtriert.



Methode 2: 20 mg [Pc[#]Ti(NMes)] (0.02 mmol, 1.0 eq) wurden bei Raumtemperatur für 8 d in 5 mL H₂S-Lösung (8.66 mg/g in THF, 1.13 mmol, 56.6 eq) gerührt. Das Produkt wurde durch

Zugabe von 40 mL MeCN ausgefällt, mit 40 mL MeCN gewaschen und am Feinvakuum getrocknet. NMR- und MS-Spektren stimmen mit denen des nach Methode 1 erhaltenen Produktes überein.

Anmerkung: Durch Umsetzung von [Pc[#]TiCl₂] mit C₈K/Ph₃PS oder Na₂S wurden Mischungen aus [Pc[#]TiO], [Pc[#]TiS] und [Pc[#]Ti(S₂)] erhalten.

Ausbeute (Methode 1): 20 mg, 0.02 mmol, 40%.

Elementaranalyse: (C₆₄H₇₂N₈S₂Ti, 1065.5 g/mol)

gef. (ber.): C: 70.18% (72.15%), H: 6.81% (6.81%), N: 10.82% (10.52%), S: 7.64% (6.02%).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 9.54 (s, 8H, H_α), 2.06 (s, 16H, H_ε), 1.88 (s, 24H, H_{δ1}), 1.79 (s, 24H, H_{δ2}).

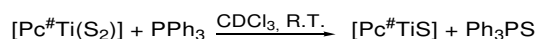
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 152.5, 149.6, 134.2, 121.8, 36.1, 35.3, 33.0, 32.8.

IR: $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2950 (m), 2926 (m), 2860 (m), 1616 (w), 1454 (m), 1307 (s), 1186 (m), 1067 (s), 1021 (m), 987 (m), 897 (m), 755 (m), 664 (m), 553 (m).

UV/Vis (DCM): λ/nm = 717 (s), 648 (sh), 343 (s), 295 (s).

MS (APCI-HRMS(+)): *m/z* = 1065.4855 [M+H]⁺, ber. für C₆₄H₇₃N₈S₂Ti: 1065.4880.

5.6.15 Synthese von [Pc[#]TiS]



20 mg [Pc[#]Ti(S₂)] (0.02 mmol, 1.0 eq) und 20 mg PPh₃ (0.08 mmol, 4.0 eq) wurden bei Raumtemperatur in 1 mL CDCl₃ gelöst. Die sofortige Bildung von [Pc[#]TiS] und Ph₃PS (δ(³¹P) = 42.5 ppm) wurden *via* ¹H-, ³¹P-NMR- und UV/Vis-Spektroskopie verfolgt. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt, der erhaltene grüne Feststoff drei Mal mit 10 mL Hexan sowie zwei Mal mit 10 mL MeCN extrahiert und am Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 8 mg, 0.01 mmol, 41%.

Elementaranalyse: (C₆₄H₇₂N₈STi, 1033.5 g/mol)

gef. (ber.): C: 73.17% (74.39%), H: 6.91% (7.02%), N: 11.10% (10.84%), S: 3.71% (3.10%).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 9.66 (s, 8H, H_α), 2.07 (s, 16H, H_ε), 1.88 (s, 24H, H_{δ1}), 1.81 (s, 24H, H_{δ2}).

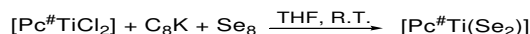
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 151.9, 149.6, 134.7, 122.0, 36.2, 35.4, 33.0, 32.9.

IR: $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2959 (m), 2923 (m), 2861 (m), 1617 (w), 1457 (m), 1307 (s), 1188 (m), 1068 (s), 1022 (m), 870 (m), 753 (w), 664 (m), 572 (w), 450 (w).

UV/Vis (DCM): $\lambda/\text{nm} = 726$ (s), 651 (sh), 360 (s), 300 (s), 256 (s).

MS (APCI-HRMS(+)): $m/z = 1033.5133$ $[\text{M}+\text{H}]^+$, ber. für $\text{C}_{64}\text{H}_{73}\text{N}_8\text{STi}$: 1033.5160.

5.6.16 Synthese von $[\text{Pc}^*\text{Ti}(\text{Se}_2)]$



50 mg $[\text{Pc}^*\text{TiCl}_2]$ (0.05 mmol, 1.0 eq), 31 mg C_8K (0.23 mmol, 5.0 eq) und 29 mg Se_8 (0.05 mmol, 1.0 eq) wurden in 20 mL THF über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die resultierende grüne Lösung wurde filtriert, zur Trockne eingedunstet und in DCM aufgenommen. Die Mischung wurde über eine kurze Kieselgel-Säule filtriert um restliches Se_8 abzutrennen. Das Filtrat wurde vom Lösungsmittel befreit, mit Hexan gewaschen und am Feinvakuum getrocknet.

Anmerkung: Durch Umsetzung von $[\text{Pc}^*\text{TiCl}_2]$ mit $\text{C}_8\text{K}/\text{Me}_3\text{PSe}$ wurde eine Mischung aus $[\text{Pc}^*\text{TiO}]$, $[\text{Pc}^*\text{TiSe}]$ und $[\text{Pc}^*\text{Ti}(\text{Se}_2)]$ erhalten.

Ausbeute: 18 mg, 0.02 mmol, 33%.

Elementaranalyse: ($\text{C}_{64}\text{H}_{72}\text{N}_8\text{Se}_2\text{Ti}$, 1161.4 g/mol)

gef. (ber.): C: 64.99% (66.32%), H: 6.46% (6.26%), N: 9.68% (9.67%).

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 9.52$ (s, 8H, H_α), 2.06 (s, 16H, H_ϵ), 1.85 (s, 24H, $H_{\delta 1}$), 1.78 (s, 24H, $H_{\delta 2}$).

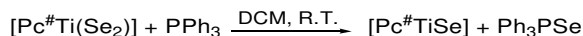
^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 152.1, 149.4, 134.3, 121.6, 36.1, 35.3, 33.0, 32.8$.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2952$ (m), 2923 (m), 2859 (m), 1454 (m), 1305 (s), 1186 (w), 1067 (s), 1021 (m), 897 (m), 865 (m), 751 (w), 706 (w), 543 (w).

UV/Vis (DCM): $\lambda/\text{nm} = 716$ (s), 648 (sh), 354 (s), 394 (s), 242 (s).

MS (APCI-HRMS(+)): $m/z = 1161.3771$ $[\text{M}+\text{H}]^+$, ber. für $\text{C}_{64}\text{H}_{73}\text{N}_8\text{Se}_2\text{Ti}$: 1161.3781.

5.6.17 Synthese von $[\text{Pc}^*\text{TiSe}]$



50 mg $[\text{Pc}^*\text{Ti}(\text{Se}_2)]$ (0.04 mmol, 1.0 eq) und 20 mg PPh_3 (0.08 mmol, 1.8 eq) wurden für eine Stunde in 15 mL DCM gerührt. Die sofortige Bildung von $[\text{Pc}^*\text{TiSe}]$ und Ph_3PSe ($\delta(^{31}\text{P}) = 35.2$ ppm) wurde *via* ^1H -, ^{31}P -NMR- und UV/Vis-Spektroskopie verfolgt. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt, der erhaltene Feststoff zwei Mal mit 20 mL MeCN sowie drei Mal mit 20 mL Hexan extrahiert und am Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 39 mg, 0.03 mmol, 84%.

Elementaranalyse: ($\text{C}_{64}\text{H}_{72}\text{N}_8\text{SeTi}$, 1081.5 g/mol)

gef. (ber.): C: 70.50% (71.16%), H: 6.71% (6.72%), N: 10.54% (10.37%).

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 9.67 (s, 8H, H_α), 2.09 (s, 16H, H_ϵ), 1.91 (s, 24H, $H_{\delta 1}$), 1.84 (s, 24H, $H_{\delta 2}$).

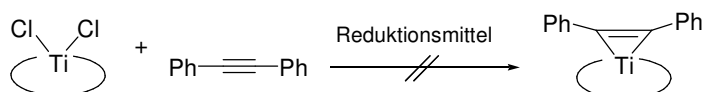
^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 152.0, 149.7, 134.7, 122.1, 36.2, 35.4, 33.0, 32.9.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2957 (m), 2922 (m), 2858 (m), 1616 (w), 1455 (w), 1306 (m), 1258 (s), 1187 (w), 1063 (s), 1015 (2), 897 (w), 868 (m), 792 (s), 706 (w), 543 (w).

UV/Vis (DCM): λ/nm = 732 (s), 658 (sh), 334 (s), 256 (s).

MS (APCI-HRMS(+)): m/z = 1081.4611 $[\text{M}+\text{H}]^+$, ber. für $\text{C}_{64}\text{H}_{73}\text{N}_8\text{SeTi}$: 1081.4597.

5.6.18 Versuche zur Synthese von $[\text{Pc}^\#\text{Ti}(\text{PhCCPh})]$



Versuch a: Es wurden 50 mg $[\text{Pc}^\#\text{TiCl}_2]$ (0.05 mmol, 1.0 eq), 15 mg Zinkpulver (0.23 mmol, 5.0 eq) und 41 mg Tolan (0.23 mmol, 5.0 eq) in 5 mL THF über Nacht gerührt. Nach Filtrieren über Celite® und Entfernen des Lösungsmittels konnte nur $[\text{Pc}^\#\text{TiO}]$ NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

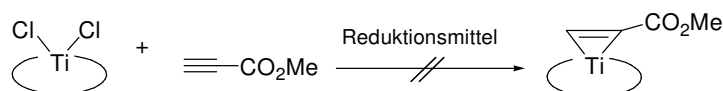
Versuch b: Es wurden 50 mg $[\text{Pc}^\#\text{TiCl}_2]$ (0.05 mmol, 1.0 eq), 0.1 mL LiBEt_3H -Lösung (1M in THF 0.10 mmol, 2.1 eq) und 41 mg Tolan (0.23 mmol, 5.0 eq) in 30 mL Toluol über Nacht gerührt. Die Mischung wurde über Celite® filtriert, vom Lösungsmittel befreit und mit Hexan gewaschen. Es konnte nur $[\text{Pc}^\#\text{TiO}]$ NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

Versuch c: Es wurden 50 mg $[\text{Pc}^\#\text{TiCl}_2]$ (0.05 mmol, 1.0 eq), 2 mg LiAlH_4 (0.05 mmol, 1.0 eq) und 41 mg Tolan (0.23 mmol, 5.0 eq) in 5 mL THF bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung färbte sich blaviolett. Nach 2.5 h wurde die Mischung über Celite® filtriert, fast vollständig vom Lösungsmittel befreit und mit Hexan gewaschen. Es konnte nur $[\text{Pc}^\#\text{TiO}]$ NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

Versuch d: Es wurden 50 mg $[\text{Pc}^\#\text{TiCl}_2]$ (0.05 mmol, 1.0 eq), 31 mg C_8K (0.23 mmol, 5.0 eq) und 41 mg Tolan (0.23 mmol, 5.0 eq) in 5 mL THF über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine rote Lösung gebildet wurde. Nach Filtrieren über Celite® änderte sich die Farbe zu blau. Nach Entfernen des Lösungsmittels konnte nur $[\text{Pc}^\#\text{TiO}]$ NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

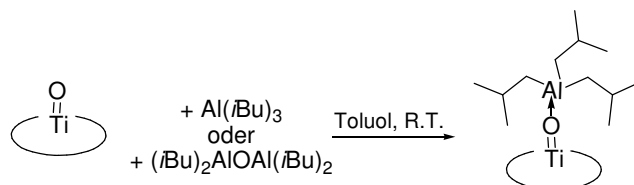
Versuch e: Es wurden 50 mg [Pc^*TiCl_2] (0.05 mmol, 1.0 eq), 31 mg C_8K (0.23 mmol, 5.0 eq) und 41 mg Tolan (0.23 mmol, 5.0 eq) in 5 mL THF über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine rote Lösung gebildet wurde. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Feststoff mit Hexan gewaschen. Der Feststoff wurde in der *Glovebox* in C_6D_6 aufgenommen, durch einen Spritzenfilter filtriert und NMR-spektroskopisch untersucht, wobei nur [Pc^*TiO] nachgewiesen werden konnte.

5.6.19 Versuch zur Synthese von [$\text{Pc}^*\text{Ti}(\text{CCCO}_2\text{Me})$]



Es wurden 50 mg [Pc^*TiCl_2] (0.05 mmol, 1.0 eq) und 31 mg C_8K (0.23 mmol, 5.0 eq) in 10 mL trockenem, frisch entgastem THF gerührt, bis eine rotviolette Lösung erhalten wurde. 0.17 mL einer Methylpropiolat-Lösung (1.4 M in frisch entgastem THF, 0.23 mmol, 5.0 eq) wurden zugegeben und eine weitere Stunde gerührt. Die violette Lösung wurde über Celite® filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene violette Feststoff änderte schnell seine Farbe zu Grünblau. NMR-spektroskopisch wurden Signale beobachtet, welche auf paramagnetische Verbindungen schließen ließen. Bei Kontakt mit Luftsauerstoff wurde [Pc^*TiO] gebildet.

5.6.20 Synthese von [$\text{Pc}^*\text{TiO} \cdot (\text{Al}(\text{iBu})_3)$]



Methode a: 65 mg [Pc^*TiO] (0.06 mmol, 1.0 eq) wurden in 10 mL Toluol gelöst. 0.38 mL einer Lösung von $(\text{iBu})_2\text{AlOAl}(\text{iBu})_2$ in Toluol (10 wt%, 0.12 mmol, 2.0 eq) wurden bei Raumtemperatur zugegeben. Nach 2 h wurden die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, der blaue Feststoff mit Hexan gewaschen und am Feinvakuum getrocknet.

Methode b: 50 mg [Pc^*TiO] (0.05 mmol, 1.0 eq) wurden in 10 mL Toluol gelöst. 0.07 mL einer Lösung von $\text{Al}(\text{iBu})_3$ in Toluol (0.15 g/mL, 0.05 mmol, 1.0 eq) wurden bei Raumtemperatur zugegeben. Nach 2 h wurden die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, der blaue Feststoff mit Hexan gewaschen und am Feinvakuum getrocknet.

Elementaranalyse: ($\text{C}_{76}\text{H}_{100}\text{AlN}_8\text{OTi}$, 1215.7 g/mol)

gef. (ber.): C: 70.50% (75.10%), H: 7.73% (8.12%), N: 8.26% (9.22%).

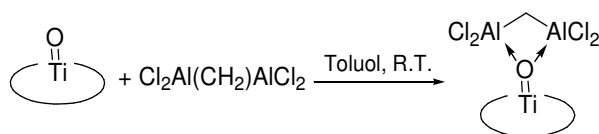
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 10.06 (s, 8H, H_α), 1.75 (s, 16H, H_ϵ), 1.53 (s, 24H, $H_{\delta 1}$), 1.50 (s, 24H, $H_{\delta 2}$), 0.50 (m, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.16 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.41 Hz, 18H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), -1.59 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.04 Hz, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 152.8, 150.9, 135.0, 123.1, 36.2, 35.5, 32.6, 32.6 ($\text{Pc}^\#$), 28.0, 26.4, 23.8 ($\text{Al}i\text{Bu}_3$).

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2928 (m), 2856 (m), 1618 (w), 1456 (m), 1434 (m), 1306 (s), 1187 (m), 1088 (m), 1059 (s), 985 (w), 932 (m), 867 (m), 750 (m), 663 (m), 496 (w).

UV/Vis (DCM): λ/nm = 733 (s), 660 (sh), 359 (s), 285 (s).

5.6.21 Synthese von $[\text{Pc}^\#\text{TiO} \cdot (\text{Cl}_2\text{Al}(\text{CH}_2)\text{AlCl}_2)]$



50 mg $[\text{Pc}^\#\text{TiO}]$ (0.05 mmol, 1.0 eq) wurden in 10 mL Toluol gelöst. Es wurde eine Lösung von $\text{Cl}_2\text{Al}(\text{CH}_2)\text{AlCl}_2$ in DCM (ca. 0.02 mmol/mL, ca. 4 mL, ca. 0.08 mmol, ca. 1.6 eq) bei Raumtemperatur zugetropft, bis eine leichte Farbänderung zu erkennen war. Danach wurden die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, der grüne Feststoff mit Hexan gewaschen und am Feinvakuum getrocknet.

Anmerkung: Die analoge Reaktion mit festem $\text{Cl}_2\text{AlCH}_2\text{AlCl}_2$ liefert ein Produktgemisch.

Ausbeute: 18 mg, 0.01 mmol, 30%.

Elementaranalyse: ($\text{C}_{65}\text{H}_{74}\text{Al}_2\text{Cl}_4\text{N}_8\text{OTi}$, 1224.4 g/mol)

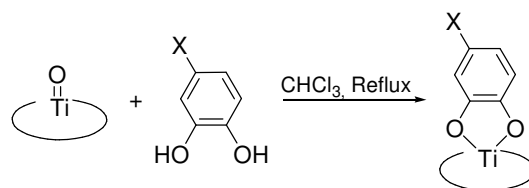
gef. (ber.): C: 60.59% (63.63%), H: 6.92% (6.08%), N: 8.45% (9.13%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 10.00 (s, 8H, H_α), 1.74 (s, 16H, H_ϵ), 1.50 (s, 24H, $H_{\delta 1}$), 1.49 (s, 24H, $H_{\delta 2}$). Die Zuordnung des Signals der CH_2 -Protonen ist aufgrund der geringen Signalintensität nicht eindeutig möglich. Im Bereich von 0.48 ppm wurde ein breites Singulett beobachtet, welches evt. den CH_2 -Protonen zuzuordnen ist.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2955 (m), 2926 (m), 2859 (m), 1614 (w), 1502 (w), 1456 (m), 1435 (m), 1306 (s), 1187 (m), 1089 (m), 1047 (s), 922 (s), 868 (m), 752 (m), 709 (w), 513 (s).

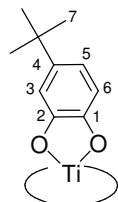
UV/Vis (DCM): λ/nm = 754 (s), 660 (sh), 399 (s), 288 (s).

5.6.22 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Pc}^{\#}\text{Ti}$ -Catecholaten (AAV 2)



$[\text{Pc}^{\#}\text{TiO}]$ (1.0 eq) und das entsprechende Catechol (2.5 eq) wurden in Chloroform (5 mL pro 50 mg $[\text{Pc}^{\#}\text{TiO}]$) für 1-3.5 h unter Reflux erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Feststoff zwei Mal mit je 20 mL MeOH und ein Mal mit 20 mL Et_2O extrahiert. Der grüne Feststoff wurde am Feinvakuum getrocknet.

5.6.23 Synthese von $[\text{Pc}^{\#}\text{Ti}(\text{Cat}^{\text{XXI}})]$ ^[8]



$[\text{Pc}^{\#}\text{Ti}(\text{Cat}^{\text{XXI}})]$

Nach AAV 2: 50 mg $[\text{Pc}^{\#}\text{TiO}]$ (0.05 mmol, 1.0 eq), 16 mg **XXI** (0.12 mmol, 2.5 eq), 5 mL Chloroform, 3.5 h.

Ausbeute: 20 mg, 0.02 mmol, 35%.

Elementaranalyse: ($\text{C}_{74}\text{H}_{84}\text{N}_8\text{O}_3\text{Ti}$, 1165.4 g/mol)

gef. (ber.): C: 73.94% (76.27%), H: 7.14% (7.64%), N: 9.13% (9.62%).

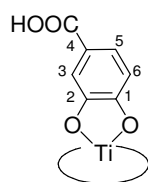
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 9.59 (s, 8H, H_α), 5.69-5.78 (m, 1H, C5- H), 4.63-4.64 (m, 1H, C3- H), 4.54-4.57 (m, 1H, C6- H), 2.06 (s, 16H, H_ϵ), 1.81 (s, 24H, $H_{\delta 1}$), 1.79 (s, 24H, $H_{\delta 2}$), 0.56-0.73 (s, 9H, C7- H). Aufgrund von Überlagerungen im Bereich von 0.56-0.73 ppm konnte das Signal der *t*Bu-Gruppe nicht eindeutig zugeordnet werden.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2958 (m), 2922 (m), 2853 (w), 1614 (w), 1456 (m), 1433 (m), 1304 (s), 1187 (m), 1062 (s), 987 (m), 862 (m), 760 (m), 706 (m), 645 (m), 545 (m).

UV/Vis (DCM): λ/nm = 715 (s), 646 (sh), 350 (m), 297 (m), 242 (m).

MS (APCI-HRMS(+)): m/z = 1165.6269 $[\text{M}+\text{H}]^+$, ber. für $\text{C}_{74}\text{H}_{85}\text{N}_8\text{O}_3\text{Ti}$: 1165.6279.

5.6.24 Synthese von $[\text{Pc}^{\#}\text{Ti}(\text{Cat}^{\text{XXII}})]$



$[\text{Pc}^{\#}\text{Ti}(\text{Cat}^{\text{XXII}})]$

Nach AAV 2: 50 mg $[\text{Pc}^{\#}\text{TiO}]$ (0.05 mmol, 1.0 eq), 19 mg **XXII** (0.12 mmol, 2.5 eq), 5 mL Chloroform, 1h.

Ausbeute: 41 mg, 0.04 mmol, 73%.

Elementaranalyse: ($\text{C}_{71}\text{H}_{76}\text{N}_8\text{O}_4\text{Ti}$, 1155.5 g/mol)

gef. (ber.): C: 58.11% (73.65%), H: 6.85% (6.45%), N: 6.54% (9.96%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$): δ/ppm = 9.62 (s, 8H, H_α), 6.14 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1H, C5-*H*), 5.16 (d, $^2J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 1H, C3-*H*), 4.31 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 1H, C6-*H*), 1.69 (s, 16H, H_ϵ), 1.47 (s, 24H, $H_{\delta 1}$), 1.44 (s, 24H, $H_{\delta 2}$).

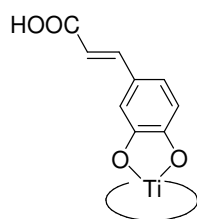
IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2958 (m), 2823 (m), 2860 (m), 1704 (m, $\nu_{\text{C=O}}$), 1614 (w), 1503 (m), 1456 (m), 1432 (m), 1305 (s), 1200 (m), 1090 (s), 1061 (vs), 987 (m), 862 (s), 760 (m), 650 (m), 548 (m), 449 (w).

UV/Vis (DCM): λ/nm = 717 (s), 650 (sh), 298 (s).

MS (APCI-HRMS(+)): m/z = 1153.5538 $[\text{M}+\text{H}]^+$, ber. für $\text{C}_{71}\text{H}_{77}\text{N}_8\text{O}_4\text{Ti}$: 1153.5550.

MS (MALDI-TOF(+)): m/z = 1155.5 $[\text{M}]^+$.

5.6.25 Synthese von $[\text{Pc}^{\#}\text{Ti}(\text{Cat}^{\text{XXIII}})]$ ^[8]



$[\text{Pc}^{\#}\text{Ti}(\text{Cat}^{\text{XXIII}})]$

Nach AAV 2: 50 mg $[\text{Pc}^{\#}\text{TiO}]$ (0.05 mmol, 1.0 eq), 18 mg **XXIII** (0.12 mmol, 2.5 eq), 5 mL Chloroform, 2 h.

Ausbeute: 23 mg, 0.02 mmol, 39%.

Elementaranalyse: ($\text{C}_{73}\text{H}_{78}\text{N}_8\text{O}_4\text{Ti}$, 1178.6 g/mol)

gef. (ber.): C: 68.47% (74.35%), H: 6.23 % (6.67%), N: 8.52% (9.50%).

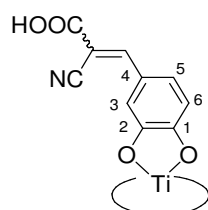
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 9.57 (s, 8H, H_α), 2.05 (s, 16H, H_ϵ), 1.85 (s, 24H, $H_{\delta 1}$), 1.79 (s, 24H, $H_{\delta 2}$). Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnten die Signale des Axialliganden nicht beobachtet werden.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2957(w), 2924(w), 2859(w), 1714(w), 1623(w), 1305(s), 1159(w), 1090(s), 1063(s), 897(m), 757(m), 706(m).

UV/Vis (DCM): λ/nm = 717 (s), 648(sh), 337(m), 297(m), 242(m).

MS (APCI-HRMS(+)): m/z = 1179.5693 $[\text{M}+\text{H}]^+$, ber. für $\text{C}_{73}\text{H}_{79}\text{N}_8\text{O}_4\text{Ti}$: 1179.5707.

5.6.26 Synthese von $[\text{Pc}^\#\text{Ti}(\text{Cat}^{\text{XXIV}})]$



$[\text{Pc}^\#\text{Ti}(\text{Cat}^{\text{XXIV}})]$

Nach AAV 2: 50 mg $[\text{Pc}^\#\text{TiO}]$ (0.05 mmol, 1.0 eq), 25 mg **XXIV** (0.12 mmol, 2.5 eq), 5 mL Chloroform, 2 h.

Ausbeute: 46 mg, 0.04 mmol, 78%.

Elementaranalyse: ($\text{C}_{74}\text{H}_{77}\text{N}_9\text{O}_4\text{Ti}$, 1203.4 g/mol)

gef. (ber.): C: 74.29% (73.80%), H: 6.72% (6.44%), N: 10.72% (10.47%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 9.57 (s, 8H, H_α), 6.46-6.41 (m, 1H, *E*- und *Z*-ArCH), 5.67 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.2 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.9 Hz, 1H, C5-*H*), 4.75 (d, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.6 Hz, 1H, C6-*H*), 4.60 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.2 Hz, 1H, C3-*H*), 2.05 (s, 16H, H_ϵ), 1.84 (s, 24H, $H_{\delta 1}$), 1.78 (s, 24H, $H_{\delta 2}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 150.7, 149.8, 121.8, 121.7, 121.1, 108.2, 105.0, 90.7, 36.1, 35.3, 33.0, 32.9. Nicht alle C-Atome wurden beobachtet.

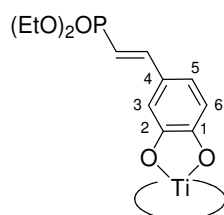
IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2958 (m), 2824 (m), 2860 (m), 2213 (m), 1689 (w), 1612 (w), 1505 (w), 1457 (m), 1433 (m), 1305 (s), 1200 (m), 1090 (s), 1061 (s), 987 (m), 863 (s), 760 (m), 706 (m), 646 (m), 546 (w).

UV/Vis (DCM): λ/nm = 718 (s), 647 (sh), 296 (s), 243 (w).

MS (APCI-HRMS(+)): m/z = 1160.5749 $[\text{M}-\text{CO}_2+\text{H}]^+$, ber. für $\text{C}_{73}\text{H}_{78}\text{N}_9\text{O}_2\text{Ti}$: 1160.5761,

m/z = 1204.8 $[\text{M}+\text{H}]^+$, die Signalintensität ist zu gering für Hochauflösung.

5.6.27 Synthese von [Pc[#]Ti(Cat^{XXV})]



[Pc[#]Ti(Cat^{XXV})]

Nach AAV 2: 50 mg [Pc[#]TiO] (0.05 mmol, 1.0 eq), 30 mg **XXV** (0.12 mmol, 2.5 eq), 5 mL Chloroform, 2 h.

Ausbeute: 57 mg, 0.05 mmol, 92%.

Elementaranalyse: (C₇₄H₈₅N₈O₅PTi, 1171.6 g/mol)

gef. (ber.): C: 62.40% (71.78%), H: 6.28% (6.90%), N: 7.57% (8.82%).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 9.60 (s, 8H, H_α), 6.58 (dd, ³J_{HP} = 22.5 Hz, ³J_{HH} = 17.4 Hz, 1H, ArCH), 5.75 (dd, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 1H, C5-H), 5.15 (dd, ³J_{HH} = 17.5 Hz, ²J_{HP} = 18.2 Hz, 1H, PCH), 4.84 (d, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 1H, C6-H), 4.60 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 1H, C3-H), 3.75 (q, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 4H, CH₂), 2.05 (s, 16H, H_ε), 1.82 (s, 24H, H_{δ1}), 1.76 (s, 24H, H_{δ2}), 1.07 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 6H, CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 161.4, 152.6, 150.7, 149.7, 134.1, 121.7, 121.3, 112.7, 109.4, 106.7 (d, ¹J_{CP} = 176.4 Hz, CPH), 61.3 (d, ²J_{CP} = 5.2 Hz, CH₂CH₃), 36.1, 35.3, 33.0, 32.8, 16.1 (d, ³J_{CP} = 6.6 Hz, CH₂CH₃). Nicht alle quartären C-Atome des axialen Liganden wurden beobachtet.

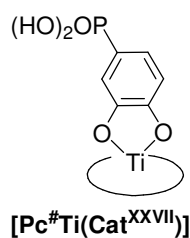
³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 21.5.

IR: $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2959 (m), 2825 (m), 2861 (m), 1612 (w), 1505 (w), 1457 (m), 1433 (m), 1307 (s), 1188 (m), 1091 (s), 1061 (vs), 952 (m), 864 (s), 761 (m), 707 (m), 648 (m), 550 (m), 506 (w).

UV/Vis (DCM): λ/nm = 716 (s), 648 (sh), 298 (s).

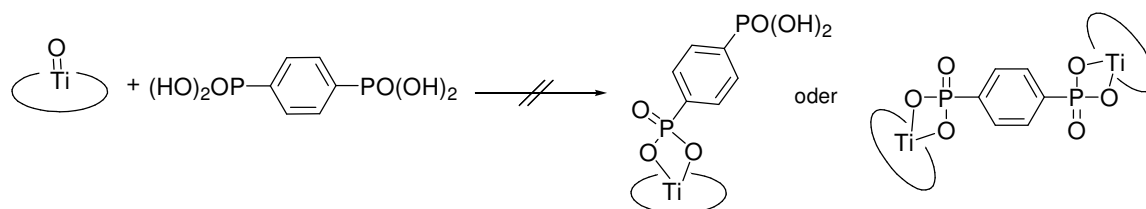
MS (APCI-HRMS(+)): m/z = 1171.6112 [M+H]⁺, ber. für C₇₄H₈₆N₈O₅PTi: 1171.6095.

5.6.28 Versuch zur Synthese von $[\text{Pc}^\# \text{Ti}(\text{Cat}^{\text{XXVII}})]$ ^[8]



Nach AAV 2: 50 mg $[\text{Pc}^\# \text{TiO}]$ (0.05 mmol, 1.0 eq), 17 mg **XXVII**, 2 mL DMF, 3.5 h. $[\text{Pc}^\# \text{TiO}]$ wurde zurückgewonnen.

5.6.29 Versuch zur Synthese von $[\text{Pc}^\# \text{Ti}(\text{4-phenylenphosphonsäure-1-phosphonat})]$



50 mg $[\text{Pc}^\# \text{TiO}]$ (0.05 mmol, 1.0 eq) und 7 mg Phenyl-1,4-diphosphonsäure (0.03 mmol, 0.6 eq) wurden bei Raumtemperatur über Nacht in 5 mL DCM oder THF gerührt. Es konnte kein Umsatz mittels NMR-Spektroskopie oder Massenspektrometrie nachgewiesen werden.

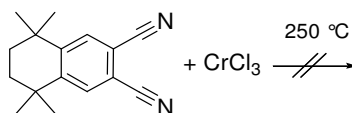
5.6.30 Versuch zur Synthese von $[\text{Pc}^\# \text{V}(\text{NDip})]$ aus $[\text{Pc}^\# \text{Li}_2]$



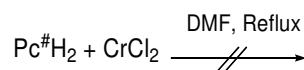
25 mg $\text{Pc}^\# \text{H}_2$ (0.03 mmol, 1.0 eq) und 20 mg LiHMDS (0.12 mmol, 4.0 eq) wurden in 2 mL THF über Nacht bei 60 °C gerührt. Flüchtige Bestandteile wurden am Feinvakuum entfernt und der blaugrüne Feststoff zwei Mal mit 10 mL Pentan gewaschen, in 10 mL THF aufgenommen und zu 11 mg festem $[\text{V}(\text{NDip})\text{Cl}_3]$ (0.03 mmol, 1.3 eq) gegeben. Die Mischung wurde über Nacht bei 60 °C gerührt und flüchtige Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der grüne Feststoff wurde in 8 mL Toluol aufgenommen und über Celite® filtriert. Die Lösung wurde fast komplett eingedampft, mit Pentan überschichtet und der erhaltene grüne Feststoff mit Pentan gewaschen und am Feinvakuum getrocknet. Im APCI-HRMS-Spektrum sind neben dem freien Liganden auch Spuren von $[\text{Pc}^\# \text{V}(\text{NDip})]$ erkennbar.

MS (APCI-HRMS(+)): $m/z = 1179.6721$ $[\text{M}+\text{H}]^+$, ber. für $\text{C}_{76}\text{H}_{90}\text{N}_9\text{V}$: 1179.6749.

5.6.31 Versuche zur Synthese von [Pc[#]CrCl]

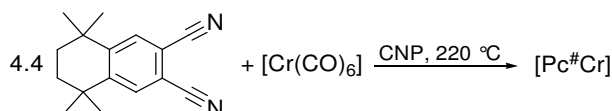


Versuch 1: Es wurden 37 mg CrCl₃ (0.23 mmol, 1.0 eq) und 220 mg PC[#] (0.92 mmol, 4.0 eq) in einem Mörser innig vermengt. Die Mischung wurde in einem auf 250 °C vorgeheizten Metallbad für 30 min gerührt. Es konnte kein Phthalocyanin nachgewiesen werden.



Versuch 2: In Anlehnung an SUDA *et al.*:^[91] 90 mg PC[#]H₂ (0.09 mmol, 1.0 eq) und 58 mg CrCl₂ (0.47 mmol, 5.0 eq) wurden in 9 mL DMF für 2.5 h unter Reflux erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt durch Zugabe von 200 mL gesättigter wässriger Kochsalzlösung ausgefällt. Der blaue Feststoff wurde mit Wasser extrahiert. Das UV-Vis-Spektrum zeigte die für den freien Liganden charakteristische ausgespaltene Q-Bande.

5.6.32 Synthese von [Pc[#]Cr]



195 mg [Cr(CO)₆] (0.89 mmol, 1.0 eq) und 933 mg PC[#] (3.92 mmol, 4.4 eq) wurden in 3.3 mL CNP gegeben und die entstandene Suspension im vorgeheizten Metallbad 5 h bei 220 °C gerührt, wobei heftige Gasentwicklung eintrat. Die grüne Mischung wurde abgekühlt und das Produkt mit 50 mL Hexan ausgefällt. Der schwarzgrüne Feststoff wurde mit zwei Mal 50 mL Hexan, 50 mL MeCN und 50 ml Et₂O gewaschen und am Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 130 mg, 0.13 mmol, 15%.

Elementaranalyse: (C₆₄H₇₂CrN₈, 1005.3 g/mol):

gef. (ber.): C: 70.35% (76.46%), H: 7.22% (7.22%), N: 9.66% (11.15%).

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2959 (m), 2923 (m), 2858 (m), 1618 (w), 1456 (m), 1306 (s), 1188 (m), 1080 (vs), 990 (s), 874 (m), 794 (m), 664 (w), 545 (w), 453 (w).

UV/Vis (CNP): λ/nm = 710 (s), 680 (sh), 638 (sh), 365 (s).

MS (APCI-HRMS(+)): m/z = 1005.5353[M+H]⁺, ber. für C₆₄H₇₃CrN₈: 1005.5358;

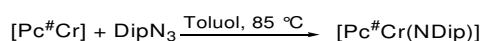
m/z = 1021.5309 [M+O+H]⁺, ber. für C₆₄H₇₃CrN₈O: 1021.5311;

m/z = 1035.5465 [M+OMe]⁺, ber. für C₆₅H₇₅CrN₈O: 1035.5478;

m/z = 1040.5050 [M+Cl+H]⁺, ber. für C₆₄H₇₃ClCrN₈: 1040.5041;

m/z = 1070.5141 [M+Cl+OMe]⁺, ber. für C₆₅H₇₅ClCrN₈O: 1070.5874. Anmerkung: Die Oxidation und Methanolyse erfolgen während der APCI-Messung.

5.6.33 Synthese von [Pc[#]Cr(NDip)]



20 mg [Pc[#]Cr] (0.02 mmol, 1.0 eq) und 10 mg DipN₃ (0.06 mmol, 3.0 eq) wurden in 5 mL Toluol langsam auf 85 °C erwärmt, wobei es zu einer Gasentwicklung kam. Die Mischung wurde über Nacht gerührt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, der erhaltene schwarzgrüne Feststoff zwei Mal mit je 15 mL Hexan gewaschen und am Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: Nicht exakt bestimmbar, da zu wenig Substanz.

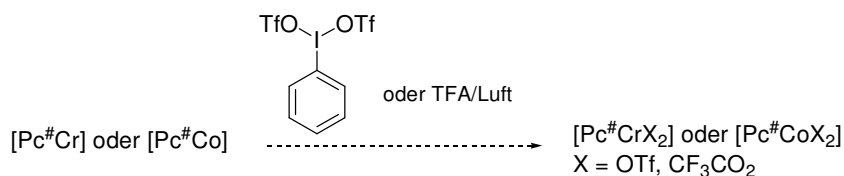
IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2956 (m), 2924 (m), 2860 (m), 1581 (w), 1455 (s), 1363 (m), 1307 (m), 1188 (m), 1075 (vs), 990 (m), 873 (w), 795 (m), 542 (w), 469 (w).

UV/Vis (CNP): λ/nm = 700 (s), 634 (sh), 379 (s).

MS (APCI-HRMS(+)): m/z = 1180.6697 [M+H⁺], ber. für C₇₆H₉₀CrN₉: 1180.6722;

m/z = 1004.5267 [M-NDip]⁺, ber. für C₆₄H₇₂CrN₈: 1004.5281.

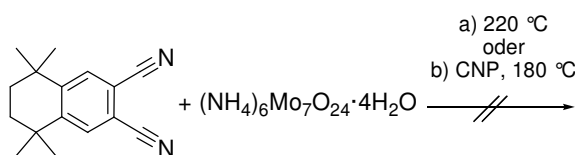
5.6.34 Versuch zur Synthese von [Pc[#]CrX] und [Pc[#]CoX] / Darstellung von [Pc[#]CrX₂] und [Pc[#]CoX₂]



[Pc[#]Cr] oder [Pc[#]Co] wurden mit PhI(OTf)₂ oder TFA/Luft umgesetzt, wobei in allen Fällen ein Farbwechsel von grün nach violett zu beobachten war. Die Reaktionsbedingungen sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst. Die Produkte konnten nicht massenspektrometrisch (APCI⁺) nachgewiesen werden. In allen Fällen wurden paramagnetische Verbindungen erhalten. Die EPR-Spektren der Cobaltverbindungen legen nahe, dass es sich bei dem Produkt um [Pc[#]CoX₂] handelt, in dem Co(III) und ein radikalalanionischer Pc^{#•}-Ligand vorliegen ($g_{\text{iso}} = 2.0045$). APCI-Massenspektrometrisch konnten nur Fragmente beobachtet werden, welche auch für [Pc[#]Co] (5.3.13) und [Pc[#]Cr] (5.6.32) auftreten.

Edukt	Menge	Oxidationsmittel	Menge	LM	Menge
[Pc [#] Cr]	40 mg, 0.04 mmol, 1.0 eq	PhI(OTf) ₂	9 mg, 0.02 mmol, 0.6 eq	THF	10 mL
[Pc [#] Co]	30 mg, 0.03 mmol, 1.0 eq	PhI(OTf) ₂	7 mg, 0.02 mmol, 0.5 eq	DCM	7 mL
[Pc [#] Co]	22 mg, 0.02 mmol, 1.0 eq	TFA/Luft	3 mg, 0.02 mmol, 1.1 eq	DCM	50 mL
[Pc [#] Co]	13 mg, 0.01 mmol, 1.0 eq	TFA/Luft	2 mg, 0.01 mmol, 1.1 eq	THF	50 mL

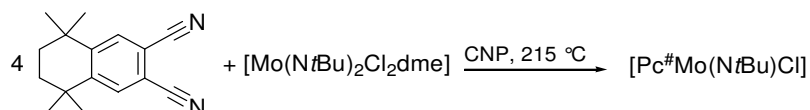
5.6.35 Versuch zur Synthese von [Pc#MoO]



Versuch a: Es wurden 200 mg PN# (0.84 mmol, 4.0 eq) und 37 mg $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.03 mmol, 1.0 eq bezogen auf ein Mo) in einem Mörser innig vermengt und für 30 min im vorgeheizten Metallbad auf 220 °C erhitzt. Es konnte kein Phthalocyanin erhalten werden.

Versuch b: Es wurden 200 mg PN# (0.84 mmol, 4.0 eq) und 37 mg $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.03 mmol, 1.0 eq bezogen auf ein Mo) in 2 mL CNP gelöst und für 3.5 h auf 180 °C erhitzt. Es konnte kein Phthalocyanin erhalten werden.

5.6.36 Synthese von [Pc#Mo(NtBu)Cl]



Eine Mischung aus 200 mg PN# (0.84 mmol, 4.0 eq), 72 mg $[\text{Mo}(\text{NtBu})_2\text{Cl}_2\text{dme}]$ (0.21 mmol, 1.0 eq) und 1 mL CNP wurde für eine Stunde in einem auf 215 °C vorgeheiztem Metallbad gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die grüne Mischung mit 15 mL Hexan versetzt und filtriert. Der grüne Feststoff wurde zwei Mal mit 15 mL MeCN sowie ein Mal mit 15 mL Et_2O extrahiert und am Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 53mg, 0.05 mmol, 22%.

Elementaranalyse: ($\text{C}_{68}\text{H}_{81}\text{ClMoN}_9$, 1156.5 g/mol):

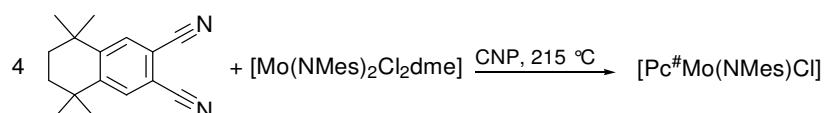
gef. (ber.): C: 65.18% (70.66%), H: 6.67% (7.06%), N: 10.53% (10.91%).

EPR (CNP/Toluol 1:3, 60 K): $g_{\text{iso}} = 1.9810$.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2955$ (m), 2922 (m), 2859 (m), 1616 (w), 1470(m), 1317 (s), 1187 (m), 1072(s), 983 (w), 897 (m), 745 (m), 543 (w).

UV/Vis (DCM): $\lambda/\text{nm} = 738$ (s), 665 (sh), 373 (s).

MS (APCI-HRMS(+)): $m/z = 1121.5680$ $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, ber. für $\text{C}_{68}\text{H}_{81}\text{MoN}_9$: 1121.5682.

5.6.37 Synthese von [Pc[#]Mo(NMes)Cl]

Eine Mischung aus 1.65 g PN[#] (6.93 mmol, 4.0 eq), 844 mg [Mo(NMes)₂Cl₂dme] (1.73 mmol, 1.0 eq) und 8.5 mL CNP wurde für eine Stunde in einem auf 215 °C vorgeheiztem Metallbad gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die schwarzbraune Mischung mit 40 mL Hexan versetzt und filtriert. Der braune Feststoff wurde vier Mal mit 15 mL MeCN sowie ein Mal mit 15 mL Et₂O extrahiert und am Feinvakuum getrocknet. Geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie konnten aus einer gesättigten Lösung in DCM bei 4 °C erhalten werden.

Ausbeute: 730 mg, 0.60 mmol, 35%.

Elementaranalyse: (C₇₃H₈₃ClMoN₉, 1218.6 g/mol):

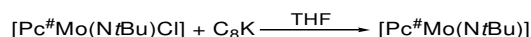
gef. (ber.): C: 68.29% (71.99%), H: 6.61% (6.87%), N: 11.24% (10.35%).

EPR (CNP/Toluol 1:3, 40 K): $g_{\text{iso}} = 1.9782$.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2955$ (m), 2923 (m), 2858 (m), 1603 (w), 1458 (m), 1318 (s), 1187 (m), 1072 (s), 984 (m), 876 (m), 761 (w), 706 (w), 543 (w).

UV/Vis (DCM): $\lambda/\text{nm} = 754$ (s), 680 (sh), 382 (s), 282 (m).

MS (APCI-HRMS(+)): $m/z = 1183.5822$ [M-Cl]⁺, ber. für C₇₃H₈₃MoN₉: 1183.5840.

5.6.38 Synthese von [Pc[#]Mo(NtBu)]

40 mg [Pc[#]Mo(NtBu)Cl] (0.03 mmol, 1.0 eq) und 23 mg C₈K (0.17 mmol, 5.0 eq) wurden bei Raumtemperatur für 3 h in 5 mL THF gerührt. Die Lösung änderte hierbei die Farbe von grün über blau zu violett. Nachdem über Celite® filtriert wurde, wurde eine blaue Lösung erhalten, welche unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit wurde. Das blaue Pulver wurde am Feinvakuum getrocknet. NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch konnte außer [Pc[#]Mo(NtBu)] auch [Pc[#]MoO] nachgewiesen werden (vgl. 5.6.40).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta/\text{ppm} = 9.48$ (s, 8H, H_{α}), 2.07 (s, 16H, H_{ϵ}), 1.85 (s, 24H, $H_{\delta 1}$), 1.82 (s, 24H, $H_{\delta 2}$), -2.02 (s, 9H, C(CH₃)₃).

UV/Vis (DCM): $\lambda/\text{nm} = 720$ (s), 678(sh), 350 (s), 239 (m).

MS (APCI-HRMS(+)): $m/z = 1121.5696$ [M]⁺, ber. für C₆₈H₈₁MoN₉: 1121.5677.

5.6.39 Synthese von [Pc[#]Mo(NMes)]



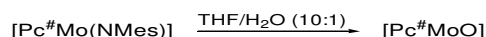
Zinkpulver wurde aktiviert, indem es mit 6 M HCl_{aq} und anschließend mit Aceton gewaschen wurde. Das Pulver wurde bei 130 °C getrocknet und unter Schutzgasatmosphäre gelagert. 130 mg [Pc[#]Mo(NMes)Cl] (0.11 mmol, 1.0 eq) und 60 mg Zink (0.92 mmol, 12.0 eq) wurden bei 50 °C in 30 mL THF gerührt. Nachdem über Nacht bei 50 °C gerührt worden war, konnte kein [Pc[#]Mo(NMes)Cl] mehr UV/Vis-spektroskopisch nachgewiesen werden. Die Mischung wurde über Celite® filtriert und von flüchtigen Bestandteilen befreit. Das grüne Produkt wurde mit Pentan gewaschen und am Feinvakuum getrocknet. Die Auswertung der ¹H-NMR- und APCI-HRMS-Spektren ergab, dass eine Mischung von [Pc[#]MoO] und [Pc[#]Mo(NMes)] im Verhältnis 79:21 erhalten wurde.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 9.47 (s, 8H, H_α), 5.82 (s, 2H, H_{meta,Mes}), 2.06 (s, 16H, H_ε), 1.87 (s, 24H, H_{δ1}), 1.79 (s, 24H, H_{δ2}). Aufgrund von Überlagerungen konnten die Signale der Mesityl-Methylgruppen nicht eindeutig zugeordnet werden.

UV/Vis (DCM): λ/nm = 722 (s), 691(sh), 346 (s), 248 (m).

MS (APCI-HRMS(+)): m/z = 1183.5822 [M]⁺, ber. für C₇₃H₈₃MoN₉: 1183.5837.

5.6.40 Synthese von [Pc[#]MoO]



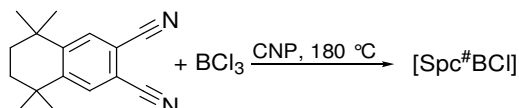
[Pc[#]Mo(NMes)] kann durch Rühren in THF/Wasser (10:1) vollständig zu [Pc[#]MoO] hydrolysiert werden. Geeignete Kristalle von [Pc[#]MoO] für die Röntgendiffraktometrie konnten aus einer gesättigten Lösung in Benzol erhalten werden.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 9.54 (s, 8H, H_α), 2.07 (s, 16H, H_ε), 1.87 (s, 24H, H_{δ1}), 1.79 (s, 24H, H_{δ2}).

UV/Vis (DCM): λ/nm = 722 (s), 691(sh), 346 (s), 248 (m).

MS (APCI-HRMS(+)): m/z = 1067.4977 [M+H]⁺, ber. für C₆₄H₇₃MoN₈O: 1067.4970.

5.6.41 Synthese von [SpC[#]BCl]



Zu 500 mg PN[#] (2.09 mmol, 3.0 eq) in 1 mL trockenem CNP wurden 1.1 mL BCl₃-Lösung (1.1 mmol, 1.6 eq, 1 M in Hexan) gegeben. Die Suspension wurde langsam auf 180 °C erhitzt, wodurch es zu einem Farbumschlag nach Dunkellila kam. Die Reaktionsmischung wurde für 5 h bei 180 °C gerührt. Die abgekühlte Suspension wurde mit Hexan versetzt und wurde

über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt wurde zunächst mit Hexan auf eine Filtersäule aufgebracht und ausgiebig mit Hexan gewaschen. Anschließend wurde das Produkt mittels Gradientensäule gereinigt (DCM \rightarrow EtOAc). Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene rosafarbene Feststoff wurde mit EtOH sowie Hexan gewaschen und der Feststoff am Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 25 mg, 0.03 mmol, 5%.

Elementaranalyse: (C₄₈H₅₄BClN₆, 760.5 g/mol):

gef. (ber.): C: 73.36% (75.74%), H: 8.20% (7.10%), N: 4.88% (11.04%).

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ /ppm = 8.89 (s, 6H, $H_{\delta 2}$), 1.57-1.65 (m, 12H, $H_{\delta 1}$), 1.42 (s, 18H, H_{ϵ}), 1.09 (s, 18H, H_{α}).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 163.8, 39.4, 34.1, 30.7. Nicht alle quartären C-Atome wurden detektiert.

IR: $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2959 (m), 2925 (m), 2861 (m), 1729 (w), 1623 (w), 1466 (m), 1259 (m), 1088 (s), 796 (s), 662 (m).

UV/Vis (DCM): λ /nm = 582 (s), 528 (sh), 318 (s), 267 (s).

Fluoreszenz: (DCM): λ (nm) = 592 (s).

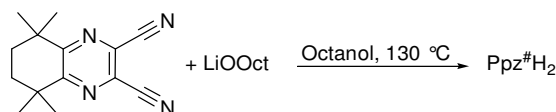
Fluoreszenzquantenausbeute (DCM): λ_{Ex} = 530 nm, Φ_{F} = 0.21.

MS (APCI-HRMS(+)): m/z = 757.4748 [M-Cl+CH₄O]⁺, ber. für C₄₉H₅₈BN₆O: 757.4760.

Anmerkung: Die Methanolyse erfolgt während der APCI-Messung.

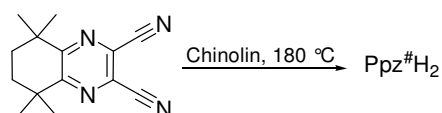
5.7 Verbindungen des Liganden Ppz[#]

5.7.1 Synthese von [Ppz[#]H₂]



Methode 1: 146 mg Lithium (20.8 mmol, 5.0 eq) wurden über Nacht in 10 mL Octanol vollständig zu LiOOct umgesetzt. Danach wurde die Suspension für 30 Minuten bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde 1.0 g PpzDN[#] (4.17 mmol, 1.0 eq) zugegeben und das Gemisch für 24 h auf 130 °C erhitzt. Wenige Minuten nach Erreichen der Reaktionstemperatur färbte sich die Lösung tiefblau, und ein mikrokristalliner violetter Feststoff fiel aus. Das Produkt wurde durch Zugabe eines Gemischs aus 60 mL MeOH und 1 mL 80%iger Phosphorsäure protolysiert und vollständig ausgefällt. Der blaue Feststoff wurde abgetrennt und drei Mal bei 50 °C mit je 60 mL MeOH digeriert. Das Produkt wurde mit Hexan gewaschen und am Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 240 mg, 0.25 mmol, 24%.



Methode 2: Es wurden 293 mg PpzDN[#] (1.21 mmol, 1.0 eq) in 5 mL Chinolin gelöst und bei 180 °C über Nacht gerührt. Dabei färbte sich die Lösung grün. Nach dem Erkalten wurden 15 mL Hexan hinzugegeben, so dass ein mikrokristalliner, violetter Feststoff ausfiel. Dieser wurde zwei Mal mit je 15 mL MeOH, zwei Mal mit je 15 mL einer Mischung aus Aceton/EtOH 1:1 und ein Mal mit 15 mL Et₂O gewaschen. Nach dem Trocknen am Feinvakuum wurde das Produkt in Form blaugrüner Mikrokristalle erhalten.

Ausbeute: 32 mg, 0.03 mmol, 10%.

Elementaranalyse: (C₅₆H₆₆N₁₆, 963.2 g/mol):

gef. (ber.): C: 64.99% (69.83%), H: 7.17% (6.91%), N: 18.72% (23.27%).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 2.22 (s, 16H, H_ε), 1.93 (s, 48H, H_{δ1+2}), -1.06 (s, 2H, NH).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 163.8, 39.4, 34.1, 30.7. Nicht alle quartären C-Atome wurden detektiert.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3282 (w), 2959 (m), 2920 (m), 2859 (m), 1543 (w), 1456 (m), 1329 (m), 1254 (s), 1236 (s), 1141 (s), 1086 (s), 805 (m), 686 (s).

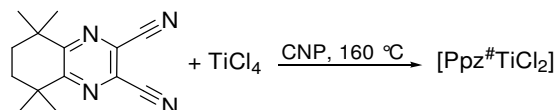
UV/Vis (DCM): λ/nm = 655 (s), 621 (s), 606 (sh), 576 (sh), 342 (s).

Fluoreszenz: (DCM): λ/nm = 658 (s).

Fluoreszenzquantenausbeute (DCM): $\lambda_{\text{Ex}} = 610 \text{ nm}$, $\Phi_{\text{F}} = 0.48$.

MS (APCI-HRMS(+)): $m/z = 963.5732$ $[\text{M}+\text{H}]^+$, ber. für $\text{C}_{56}\text{H}_{67}\text{N}_{16}$: 963.5729.

5.7.2 Synthese von $[\text{Ppz}^{\#}\text{TiCl}_2]$



Es wurden 1.0 g PpzDN[#] (4.17 mmol, 4.4 eq) und 182 mg TiCl_4 (0.95 mmol, 1.0 eq) in 6 mL CNP im vorgeheizten Ölbad über Nacht bei 160 °C gerührt. Dabei färbte sich die Lösung braun. Nach dem Erkalten wurden 15 mL Pentan hinzugegeben, sodass ein violetter Feststoff ausfiel. Dieser wurde mit je 15 mL Pentan gewaschen, bis die Waschlösung klar war. Danach wurde der Feststoff zwei Mal mit je 15 mL MeCN, ein Mal mit 15 mL THF und ein Mal mit 15 mL Et_2O gewaschen. Nach dem Trocknen am Feinvakuum wurde das Produkt als violettes Pulver erhalten.

Ausbeute: 125 mg, 0.12 mmol, 11%.

Elementaranalyse: ($\text{C}_{56}\text{H}_{64}\text{Cl}_2\text{N}_{16}\text{Ti}$, 1078.4 g/mol):

gef. (ber.): C: 65.74% (62.28%), H: 7.04% (5.97%), N: 15.56% (20.75%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 2.17$ (s, 16H, H_{E}), 2.02 (s, 24H, $H_{\delta 1}$), 1.92 (s, 24H, $H_{\delta 2}$).

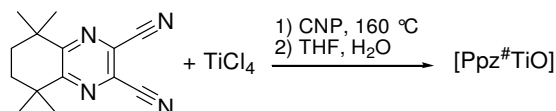
IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2956$ (m), 2927 (m), 2863 (m), 1542 (w), 1454 (m), 1330 (m), 1253 (s), 1188 (m), 1133 (m), 1041 (m), 954 (s).

UV/Vis (DCM): $\lambda/\text{nm} = 649$ (s), 592 (sh), 350 (s), 298 (s), 239 (s).

MS (APCI-HRMS(+)): $m/z = 1024.4884$ $[\text{M}-2\text{Cl}+\text{O}]^+$, ber. für $\text{C}_{56}\text{H}_{64}\text{N}_{16}\text{OTi}$: 1024.4928.

Anmerkung: Die Hydrolyse erfolgt während der APCI-Messung.

5.7.3 Synthese von $[\text{Ppz}^{\#}\text{TiO}]$



Methode 1: Es wurden 1.0 g PpzDN[#] (4.17 mmol, 4.4 eq) und 182 mg TiCl_4 (0.95 mmol, 1.0 eq) in 5 mL CNP im vorgeheizten Ölbad über Nacht bei 160 °C gerührt. Dabei färbte sich die Lösung braun. Nach dem Erkalten wurden 40 mL Hexan hinzugegeben. Der entstandene grünbraune Feststoff wurde mit je 40 mL Hexan gewaschen, bis die Waschlösung klar war. Der Feststoff wurde in 50 mL THF aufgenommen, mit 2 mL Wasser versetzt und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt,

das Produkt in 50 mL DCM aufgenommen, mit Wasser extrahiert und die organische Phase über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Feststoff säulenchromatographisch gereinigt (DCM, DCM/EtOAc 1:1) und das blaue Produkt am Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 175 mg, 0.17 mmol, 16%.

Elementaranalyse: ($\text{C}_{56}\text{H}_{64}\text{N}_{16}\text{OTi}$, 1024.4 g/mol):

gef. (ber.): C: 63.81% (65.61%), H: 6.94% (6.29%), N: 17.23% (21.86%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 2.25 (s, 16H, H_ϵ), 2.02 (s, 24H, $H_{\delta 1}$), 1.92 (s, 24H, $H_{\delta 2}$).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$): δ/ppm = 2.18 (s, 16H, H_ϵ), 1.92 (s, 24H, $H_{\delta 1}$), 1.89 (s, 24H, $H_{\delta 2}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 165.0, 149.3, 146.3, 39.8, 34.3, 31.1, 30.8.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2954 (m), 2924 (m), 2866 (m), 1546 (w), 1455 (m), 1359 (w), 1331 (w), 1258 (vs), 1189 (m), 1132 (s), 1072 (m), 1005 (m), 982 (w), 870 (m), 729 (m), 697 (s), 432 (m).

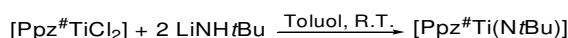
UV/Vis (CNP): λ/nm = 649 (s), 588 (sh), 349 (s), 300 (s), 241 (m).

Fluoreszenz: (DCM): λ/nm = 653 (s).

MS (APCI-HRMS(+)): m/z = 1047.4826 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, ber. für $\text{C}_{56}\text{H}_{64}\text{N}_{16}\text{NaTi}$: 1047.4824; m/z = 1039.5162 $[\text{M}+\text{CH}_3]^+$, ber. für $\text{C}_{57}\text{H}_{67}\text{N}_{16}\text{OTi}$: 1039.5163.

Methode 2: Es wurden 290 mg PyzDN[#] (1.21 mmol, 4.2 eq), 38 mg Harnstoff (0.64 mmol, 2.2 eq) und 99 mg $\text{Ti}(\text{OnBu})_4$ (0.29 mmol, 1.0 eq) in 1.0 mL 1-Octanol im vorgeheizten Ölbad für 4 h bei 150 °C gerührt. Dabei färbte sich die Lösung braun. Nach dem Erkalten wurden 15 mL MeOH hinzugegeben, sodass ein rotbrauner Feststoff ausfiel. Dieser wurde einmal mit 15 mL MeOH und einmal mit 15 mL Et_2O gewaschen. Nach dem Versetzen mit DCM färbte sich der Feststoff blau. Er wurde einmal mit 15 mL einer Mischung aus Ethanol/Aceton 1:1 gewaschen. Nach dem Trocknen am Feinvakuum wurde ein braungrüner Feststoff erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen des durch Methode 1 dargestellten Produkts überein. Die Ausbeute betrug 15%.

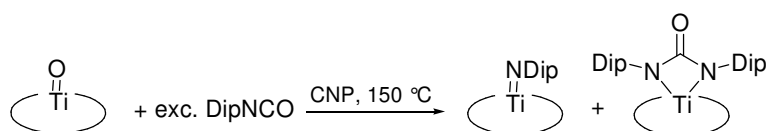
5.7.4 Versuch zur Synthese von $[\text{Ppz}^{\#}\text{Ti}(\text{NtBu})]$



Es wurden 10 mg $[\text{Ppz}^{\#}\text{TiCl}_2]$ (0.01 mmol, 1.0 eq) in 1 mL Toluol suspendiert. Eine Lösung von 2.0 μL *tert*-Butylamin (0.02 mmol, 2.1 eq) mit 0.01 mL *n*BuLi-Lösung (1.6 M in Hexan, 0.02 mol, 2.1 eq) in 1 mL Toluol wurden langsam zur Suspension hinzugeotropft. Die Lösung

wurde für 6 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Suspension langsam in eine violette Lösung überging. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand mit 15 mL Hexan gewaschen. Nach dem Trocknen am Feinvakuum wurde ein violetter Feststoff erhalten. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass der Feststoff [Ppz[#]TiO] enthielt.

5.7.5 Synthese von [Ppz[#]Ti(NDip)] und [Ppz[#]Ti(DipN(CO)NDip)]



Methode 1: 100 mg [Ppz[#]TiO] (0.10 mmol, 1.0 eq) und 0.1 mL DipNCO (0.49 mmol, 5.0 eq) wurden in 3 mL CNP über Nacht bei 150 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung in 50 mL Hexan gegeben und gerührt. Der entstandene grüne Feststoff wurde abgetrennt und mit je 50 mL Hexan und MeCN extrahiert.

Methode 2 (NMR-Ansatz): Es wurden 20 mg [Ppz[#]TiO] (0.02 mmol, 1.0 eq) und 0.02 mL DipNCO (0.02 mmol, 1.1 eq) in 0.6 mL C₆D₅Br für 2 d auf 100 °C erhitzt. ¹H-NMR-spektroskopisch wurde eine Mischung aus [Ppz[#]TiO], [Ppz[#]Ti(NDip)] und [Ppz[#]Ti(DipN(CO)NDip)] beobachtet.

Methode 3 (NMR-Ansatz): Es wurden 10 mg [Ppz[#]TiO] (0.01 mmol, 1.0 eq) und 0.02 mL DipNCO (0.02 mmol, 2.2 eq) in 0.6 mL C₆D₅Br für 6 d auf 100 °C erhitzt. Nach dieser Zeit wurde eine Mischung aus [Ppz[#]TiO], [Ppz[#]Ti(DipN(CO)NDip)] und DipNCNDip beobachtet, während DipNCO nahezu vollständig umgesetzt wurde. Intermediär beobachtetes [Ppz[#]Ti(NDip)] (nach 3 d) wurde nach 6 d vollständig zu [Ppz[#]TiO] oder [Ppz[#]Ti(DipN(CO)NDip)] umgesetzt. Die analytischen Daten stimmen mit denen aus Methode 2 überein.

[Ppz[#]Ti(NDip)]

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₅Cl): δ /ppm = 6.06 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H, H_{para,Dip}), 5.84 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H, H_{meta,Dip}), 2.15 (s, 16H, H_ε), 1.91 (s, 24H, H_{δ1}), 1.88 (s, 24H, H_{δ2}), 0.10-0.03 (m, 2H, CH(CH₃)₂), -0.11 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 12H, CH(CH₃)₂).

MS (APCI-HRMS(+)): m/z = 1184.6419 [[Ppz[#]Ti(NDip)]+H]⁺, ber. für C₆₈H₈₂N₁₇Ti: 1184.6421;

[Ppz[#]Ti(DipN(CO)NDip)]

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₅Cl): δ /ppm = 7.04-6.99 (m, 2H, H_{para,Dip}), 2.95 (sept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 4H, CH(CH₃)₂), 2.17 (s, 16H, H_ε), 1.97 (s, 24H, H_{δ1}), 1.89 (s, 24H, H_{δ2}), 1.35 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 24H, CH(CH₃)₂). Aufgrund von Überlagerungen mit dem C₆H₅Br-

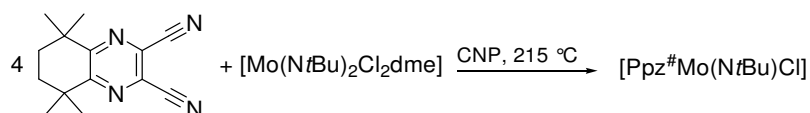
Restprotonensignal konnten nicht alle Ph-Protonen des Ureato-Liganden zugeordnet werden.

MS (APCI-HRMS(+)): $m/z = 1387.7741$ [[Ppz[#]Ti(DipN(CO)NDip)]+H]⁺, ber. für C₈₁H₉₉N₁₈OTi: 1387.7734.

[DipNCO]

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₅Cl): $\delta/\text{ppm} = 7.28\text{--}7.22$ (m, 3H, $H_{\text{para+meta,Dip}}$), 3.31 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 1.31 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12H, CH(CH₃)₂).

5.7.6 Synthese von [Ppz[#]Mo(NtBu)Cl]



Eine Mischung aus 200 mg PpzDN[#] (0.83 mmol, 4.0 eq), 83 mg [Mo(NtBu)₂Cl₂dme] (0.21 mmol, 1.0 eq) und 1 mL CNP wurde für eine Stunde in einem auf 215 °C vorgeheizten Metallbad gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die grüne Mischung mit 15 mL Hexan versetzt und filtriert. Der grünblaue Feststoff wurde zwei Mal mit 15 mL MeCN sowie ein Mal mit 15 mL Et₂O extrahiert und am Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 62 mg, 0.05 mmol, 26%.

Elementaranalyse: (C₆₀H₇₃ClMoN₁₇, 1164.5 g/mol):

gef. (ber.): C: 61.70% (61.93%), H: 6.59% (6.32%), N: 20.39% (20.46%).

EPR (CNP/Toluol 1:3, 40 K): $g_{\text{iso}} = 1.9808$.

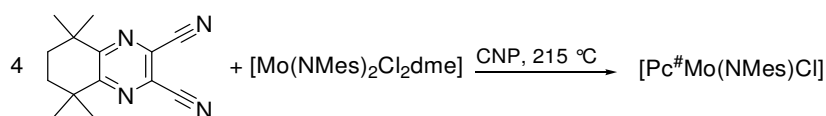
IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2954$ (m), 2926 (m), 2865 (m), 1549 (w), 1455 (m), 1331 (m), 1258 (vs), 1187 (m), 1074 (s), 1000 (m), 882 (s), 697 (s), 433 (m).

UV/Vis (DCM): $\lambda/\text{nm} = 662$ (s), 610 (sh), 367 (s), 308 (m), 269 (w).

MS (APCI-HRMS(+)): $m/z = 1165.5029$ [M+H]⁺, ber. für C₆₀H₇₃ClMoN₁₇: 1165.5059;

$m/z = 1130.5352$ [M-Cl+H]⁺, ber. für C₆₀H₇₄MoN₁₇: 1130.5377.

5.7.7 Synthese von [Ppz[#]Mo(NMes)Cl]



Eine Mischung aus 500 mg PpzDN[#] (2.08 mmol, 4.0 eq), 230 mg [Mo(NMes)₂Cl₂dme] (0.47 mmol, 1.0 eq) und 1 mL CNP wurde für eine Stunde in einem auf 215 °C vorgeheizten Metallbad gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die grüne Mischung mit 15 mL Hexan versetzt und filtriert. Der grünblaue Feststoff wurde zwei Mal mit 30 mL MeCN sowie ein Mal mit 30 mL Et₂O extrahiert und am Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 112 mg, 0.09 mmol, 19%.

Elementaranalyse: (C₆₅H₇₅ClMoN₁₇, 1226.5 g/mol):

gef. (ber.): C: 63.36% (63.69%), H: 6.19% (6.17%), N: 18.77% (19.42%).

EPR (CNP/Toluol 1:3, 40 K): $g_{\text{iso}} = 1.9790$.

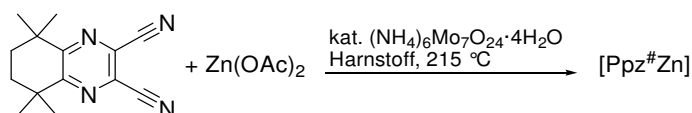
IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2954 (m), 2925 (m), 2860 (m), 1601 (w), 1546 (w), 1455 (m), 1330 (m), 1257 (vs), 1186 (m), 1070 (m), 1000 (s), 881 (s), 696 (s), 492 (m), 432 (m).

UV/Vis (DCM): λ/nm = 674 (s), 640 (sh), 371 (s), 307 (m), 272 (w).

MS (APCI-HRMS(+)): m/z = 1227.5226 [M+H⁺], ber. für C₆₅H₇₅ClMoN₁₇: 1227.5217;

m/z = 1191.5460 [M-Cl+H]⁺, ber. für C₆₅H₇₅MoN₁₇: 1191.5457.

5.7.8 Synthese von [Ppz[#]Zn]



Methode 1: 240 mg PpzDN[#] (1.00 mmol, 4.0 eq), 183 mg Zinkacetat (0.25 mmol, 1.0 eq) und eine Spatelspitze Ammoniumheptamolybdat wurden in einem auf 215 °C vorgeheizten Metallbad für 30 min unter Rühren geschmolzen. Der erkaltete, blaue Schmelzkuchen wurde mit je 50 mL 1%iger Salzsäure und 1%iger wässriger Ammoniaklösung für 30 min ausgekocht. Der blaue Feststoff wurde mit Wasser, EtOH und Et₂O gewaschen und am Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 30 mg, 0.03 mmol, 12%.

Elementaranalyse: (C₅₆H₆₄N₁₆Zn, 1024.5 g/mol):

gef. (ber.): C: 61.92% (65.52%), H: 6.35% (6.28%), N: 19.75% (21.83%).

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₅Br): δ/ppm = 1.81 (s, 16H, H_{ϵ}), 1.48 (s, 48H, $H_{\delta 1+2}$).

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2924 (m), 2858 (m), 1541 (w), 1455 (m), 1330 (m), 1256 (s), 1188 (m), 1129 (m), 1091 (m), 998 (s), 866 (m), 694 (s), 432 (m).

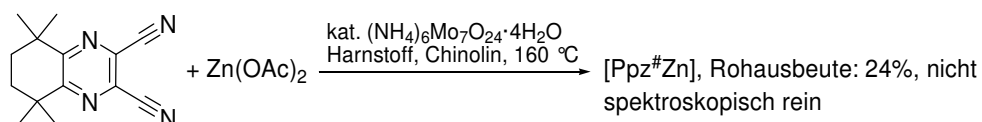
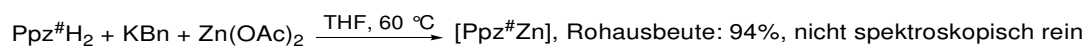
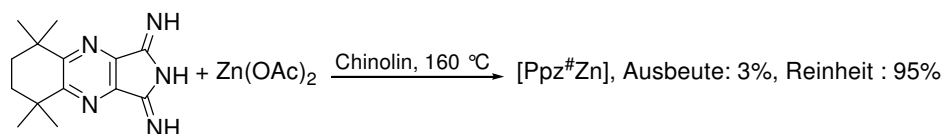
UV/Vis (CNP): λ/nm = 638 (s), 575 (sh), 351 (s).

Fluoreszenz (DCM): λ/nm = 645 (s).

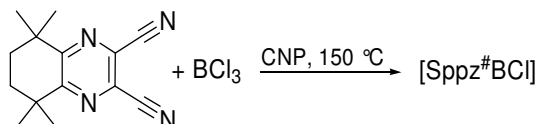
Fluoreszenzquantenausbeute (DMC): λ_{Ex} = 610 nm, Φ_{F} < 0.05.

MS (APCI-HRMS(+)): m/z = 1025.4859 $[\text{M}+\text{H}]^+$, ber. für $\text{C}_{56}\text{H}_{65}\text{N}_{16}\text{Zn}$: 1025.4864.

Anmerkung: Andere Synthesewege lieferten geringere Ausbeuten oder kein spektroskopisch reines Produkt:



5.7.9 Synthese von [Sppz#BCl]



Zu 240 mg PyzDN[#] (2.08 mmol, 2.0 eq) wurde 1 mL CNP gegeben. Die Suspension wurde mit 1.04 mL BCl_3 -Lösung (1 M in Hexan 1.04 mmol, 1.0 eq.) versetzt und langsam auf 150 °C erhitzt. Hierbei kam es zu einem Farbumschlag nach Dunkelrot. Nach 5 h wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 60 mL Hexan versetzt. Die Suspension wurde auf eine Säule mit Kieselgel gegeben und mit Hexan gewaschen. Das Produkt wurde mit DCM eluiert und am Rotationsverdampfer vom LM befreit. Der rote Feststoff wurde mit EtOH gewaschen und am Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 127 mg, 0.17 mmol, 24%.

Elementaranalyse: ($\text{C}_{42}\text{H}_{59}\text{N}_6\text{BCl}$, 766.4 g/mol)

gef. (ber.): C: 61.09% (65.75%), H: 6.44% (6.31%), N: 18.00% (21.91%).

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 1.94-2.07 (m, 12H, H_{E}), 1.75 (s, 18H, $H_{\delta 1}$), 1.52 (s, 18H, $H_{\delta 2}$).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 162.9, 146.2, 140.7, 39.3, 34.0, 30.2, 30.8.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2956 (m), 2922 (m), 2859 (m), 1708 (w), 1557 (m), 1454 (s), 1371 (s), 1356 (m), 1243 (vs), 1107 (s), 1045 (s), 798 (s), 733 (m).

UV/Vis (DCM): λ/nm = 534 (s), 489 (sh), 334 (m), 303 (s).

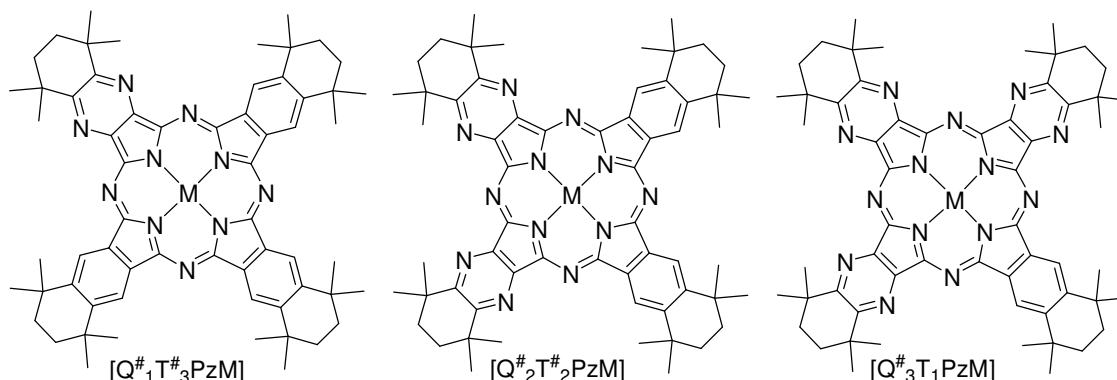
Fluoreszenz (DCM): λ/nm = 546 (s).

Fluoreszenzquantenausbeute (DCM): λ_{Ex} = 530 nm, Φ_{F} = 0.18.

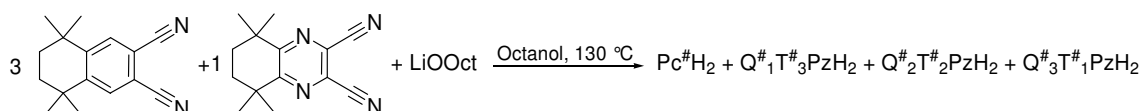
MS (APCI-HRMS(+)): m/z = 767.3966 $[\text{M}+\text{H}]^+$, ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{59}\text{B}_1\text{Cl}_1\text{N}_{12}$: 767.3986.

5.8 Verbindungen von Hybridporphyrainen

Die drei dargestellten Hybridporphyraine sowie deren Abkürzung sind in der folgenden Abbildung dargestellt.



5.8.1 Synthese von $\text{Q}^{\#}_1\text{T}^{\#}_3\text{PzH}_2$, $\text{Q}^{\#}_2\text{T}^{\#}_2\text{PzH}_2$ und $\text{Q}^{\#}_3\text{T}^{\#}_1\text{PzH}_2$



29 mg Lithium (4.20 mmol, 20 eq) wurden über Nacht in 2 mL 1-Octanol aufgelöst. Zum vollständigen Lösen wurde die Mischung anschließend noch für 2 h auf 100 °C erhitzt. Dann wurden 150 mg DN[#] (0.63 mmol, 3.0 eq) und 50 mg PyzDN[#] (0.21 mmol, 1.0 eq) dazugegeben und die Mischung über Nacht bei 130 °C gerührt. Bei Erreichen der Reaktionstemperatur färbte sich die Mischung tief blau. Nach dem Abkühlen wurden 15 mL MeOH und 1 mL 85%ige Phosphorsäure zugegeben und für 30 min gerührt. Der blaue Feststoff wurde abgetrennt und drei Mal mit phosphorsaurem Methanol extrahiert. Danach wurde der Feststoff getrocknet und säulenchromatographisch gereinigt (DCM). Zuerst wurde Pc[#]H₂ eluiert, gefolgt von Q[#]₁T[#]₃PzH₂. Die größte Fraktion enthielt Q[#]₂T[#]₂PzH₂. Nach dem Spülen der Säule mit EtOAc wurde eine Mischfraktion aus Q[#]₂T[#]₂PzH₂ und Q[#]₃T[#]₁PzH₂ erhalten. Diese konnte durch erneute Säulenchromatographie (DCM) getrennt werden.

Pc#H₂: Analytik vgl. Abschnitt 5.6.1

Ausbeute: 2 mg, 2.09 μ mol, 1%.

MS (APCI-HRMS(+)): m/z = 955.6109 [M+H]⁺, ber. für C₆₄H₇₅N₈: 955.6109.

Q#₁T#₃PzH₂:

Ausbeute: 8 mg, 8.34 μ mol, 4%.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 9.69 (s, 2H, $H_{\alpha 1,T}$), 9.62 (s, 2H, $H_{\alpha 2,T}$), 9.39 (s, 2H, $H_{\alpha 3,T}$), 2.19 (s, 4H, $H_{\epsilon 1,Q}$), 2.07 (s, 8H, $H_{\epsilon 2+3,T}$), 2.04 (s, 4H, $H_{\epsilon 4,T}$), 1.90 (s, 12H, $H_{\delta 1,Q}$), 1.83 (s, 12H, $H_{\delta 1,T}$), 1.81 (s, 12H, $H_{\delta 1,T}$), 1.80 (s, 12H, $H_{\delta 1,T}$), -0.09 (s, 2H, NH).

UV/Vis (DCM): λ /nm = 687 (s), 619 (sh), 343 (s), 304 (m).

Fluoreszenz: (DCM): λ /nm = 694 (s).

MS (APCI-HRMS(+)): m/z = 957.6015 [M+H]⁺, ber. für C₆₂H₇₃N₁₀: 957.6014.

Q#₂T#₂PzH₂:

Ausbeute: 41 mg, 42.75 μ mol, 20%.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 9.56 (s, 2H, $H_{\alpha 1,T}$), 9.49 (s, 2H, $H_{\alpha 2,T}$), 2.20 (s, 8H, $H_{\epsilon 1+2,Q}$), 2.05 (s, 8H, $H_{\epsilon 3+4,T}$), 1.91 (s, 24H, $H_{\delta 1+2,Q}$), 1.82 (s, 12H, $H_{\delta 3,T}$), 1.80 (s, 12H, $H_{\delta 4,T}$), 0.03 (s, 2H, NH).

IR: $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2958 (m), 29216 (m), 2854 (m), 1457 (m), 1331 (m), 1286 (s), 1119 (vs), 1014 (s), 893 (m), 801 (m), 751(s), 677 (s), 543 (w).

UV/Vis (DCM): λ /nm = 680 (s), 659 (s), 628 (sh), 347 (s).

Fluoreszenz: (DCM): λ /nm = 685 (s).

MS (APCI-HRMS(+)): m/z = 959.5918 [M+H]⁺, ber. für C₆₀H₇₁N₁₂: 959.5919.

Q#₃T#₁PzH₂:

Ausbeute: 24 mg, 2.50 μ mol, 12%.

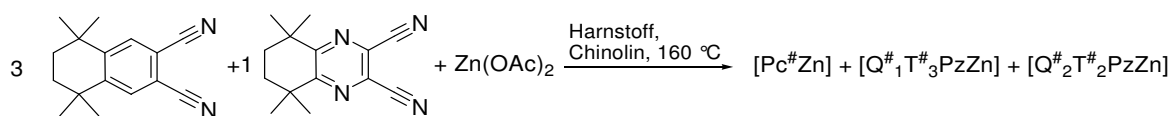
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 9.76 (s, 2H, $H_{\alpha 1,T}$), 2.22 (s, 4H, $H_{\epsilon 1,Q}$), 2.19 (s, 8H, $H_{\epsilon 2+3,Q}$), 2.08 (s, 4H, $H_{\epsilon 4,T}$), 1.93 (s, 12H, $H_{\delta 1,Q}$), 1.91 (s, 24H, $H_{\delta 2+3,Q}$), 1.83 (s, 12H, $H_{\delta 4,T}$), -0.53 (s, 2H, NH).

UV/Vis (DCM): λ /nm = 659 (s), 600 (sh), 344 (s), 242 (m).

Fluoreszenz: (DCM): λ /nm = 662 (s).

MS (APCI-HRMS(+)): m/z = 961.5824 [M+H]⁺, ber. für C₅₈H₆₉N₁₄: 961.5824.

5.8.2 Synthese von [Pc[#]Zn], [Q[#]₁T[#]₃PzZn] und [Q[#]₂T[#]₂PzZn]



150 mg DN[#] (0.63 mmol, 3.0 eq), 50 mg PzDN[#] (0.21 mmol, 1.0 eq), 50 mg Harnstoff (0.84 mmol, 4.0 eq) und 126 mg Zinkacetat (0.84 mmol, 4.0 eq) wurden in 1 mL Chinolin gelöst. Die Mischung wurde in einem auf 160 °C vorgeheizten Ölbad über Nacht erhitzt. Nach 10 min färbte sich die Mischung tiefblau. Nach dem Abkühlen wurden 15 mL MeOH zugegeben, der entstandene blaue Feststoff abgetrennt, erneut mit 15 mL MeOH gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Die Aufreinigung des Produkts erfolgte säulenchromatographisch. Zunächst wurde [Pc[#]Zn] mit DCM/EtOAc 50:1 eluiert. Eine Mischfraktion aus [Pc[#]Zn], [Q[#]₁T[#]₃PzZn] und [Q[#]₂T[#]₂PzZn] wurde mit DCM/EtOAc 20:1 eluiert. Diese wurde eingengt und erneut säulenchromatographisch gereinigt (DCM/EtOAc 50:1). [Q[#]₂T[#]₂PzZn] wurde mit DCM/EtOAc 50:3 eluiert.

[Pc[#]Zn]: Analytik vgl. Abschnitt 5.3.14

Ausbeute: 18 mg, 17.71 µmol, 8%.

MS (APCI-HRMS(+)): m/z = 1017.5253 [M+H]⁺, ber. für C₆₄H₇₃N₈Zn: 1017.5244.

[Q[#]₁T[#]₃PzZn]:

Ausbeute: 2 mg, 1.96 µmol, 1%.

UV/Vis (DCM): λ/nm = 688 (s), 622 (sh), 347 (s).

Fluoreszenz: (DCM): λ/nm = 696 (s).

MS (APCI-HRMS(+)): m/z = 1019.5154 [M+H]⁺, ber. für C₆₂H₇₁N₁₀Zn: 1019.5149.

[Q[#]₂T[#]₂PzZn]:

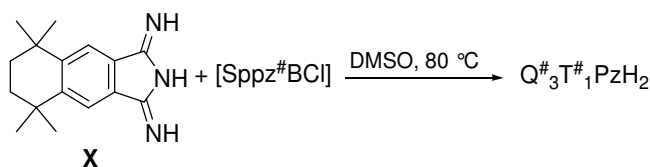
Ausbeute: 1 mg, 0.98 µmol, 0.5%.

UV/Vis (DCM): λ/nm = 666 (s), 607 (sh), 354(s).

Fluoreszenz: (DCM): λ/nm = 672 (s).

MS (APCI-HRMS(+)): m/z = 1021.5057 [M+H]⁺, ber. für C₆₀H₆₉N₁₂Zn: 1021.5054.

5.8.3 Synthese von $Q^{\#}_3T^{\#}_1PzH_2$



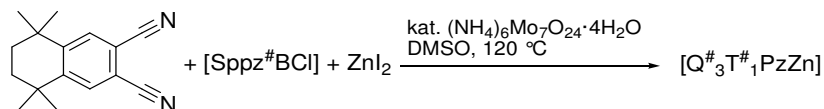
Testansatz: 20 mg [Sppz[#]BCl] (0.03 mmol, 1.0 eq) und 8 mg **X** (0.03 mmol, 1.2 eq) wurden in 1 mL DMSO gelöst und bei 80 °C für 16 h erhitzt. Die Lösung wurde nach dem Abkühlen mit MeOH versetzt. Das Rohprodukt wurde auf Kieselgel aufgebracht, indem die Mischung über wenig Kieselgel filtriert, mit Hexan gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet wurde. Die Aufreinigung des Produkts erfolgte säulenchromatographisch (Gradient Hexan → DCM). Nach dem Trocknen am Feinvakuum wurde das Produkt als hellblauer Feststoff erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit denen des Produkts aus der Cozyklisierung überein.

UV/Vis (DCM): λ/nm = 659 (s), 600 (sh), 344 (s), 242 (m).

Fluoreszenz: (DCM): λ/nm = 662 (s).

MS (APCI-HRMS(+)): m/z = 961.5800 $[M+H]^+$, ber. für $C_{58}H_{69}N_{14}$: 961.5824.

5.8.4 Synthese von $Q^{\#}_3T^{\#}_1PzZn$



100 mg [Sppz[#]BCl] (0.13 mmol, 1.0 eq), 37 mg PN[#] (0.16 mmol, 1.2 eq), 50 mg Zinkiodid (0.16 mmol, 1.2 eq) und eine Spatelspitze Ammoniumheptamolybdat wurden in 5 mL DMSO gelöst. Die rosafarbene Lösung wurde für 16 h auf 120 °C erhitzt. Hierbei trat ein Farbumschlag nach Blau ein. Die abgekühlte Lösung wurde mit MeOH versetzt und für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch (Gradient Hexan → DCM → EtOAc). Das Rohprodukt wurde anschließend mit EtOH versetzt und über Nacht gerührt. Nach dem Filtrieren wurde das Produkt am Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 49 mg, 0.05 mmol, 37%.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2958 (w), 2917 (w), 2859 (w), 1661 (w), 1541 (w), 1456 (m), 1254 (s), 1199 (m), 1091 (m), 1042 (m), 1019 (m), 998 (s), 867 (m), 795 (m), 711 (w), 693 (s).

UV/Vis (DCM): λ/nm = 645 (s), 585 (sh), 349 (m), 237 (s).

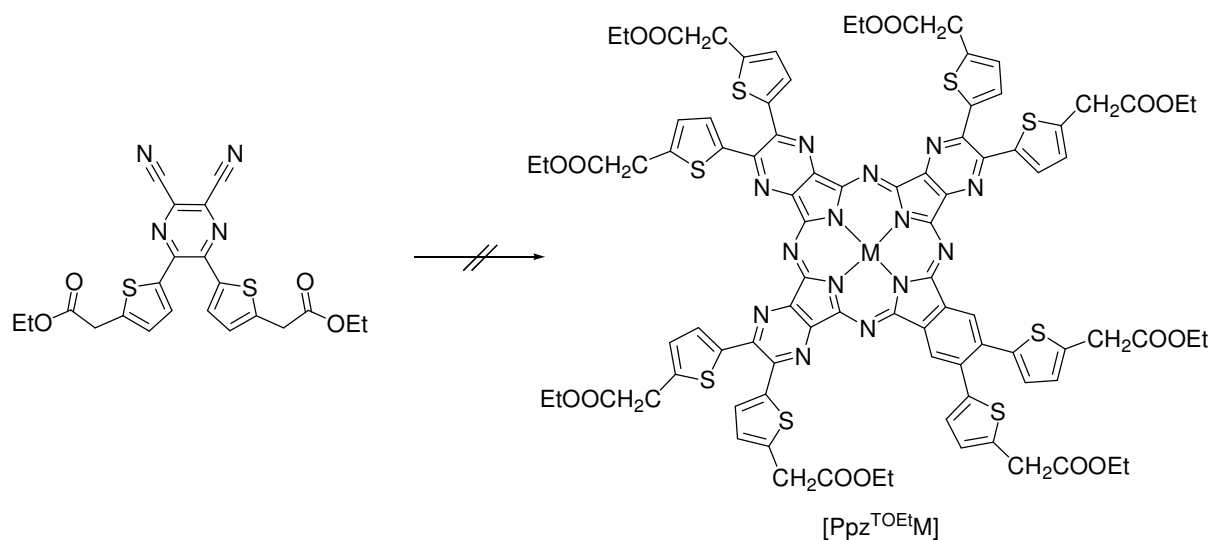
Fluoreszenz: (DCM): λ/nm = 648 (s).

MS (APCI-HRMS(+)): m/z = 1023.4951 $[M+H]^+$, ber. für $C_{58}H_{67}N_{14}Zn$: 1023.4959.

5.9 Versuche zur Synthese von Thiophensubstituierten Pz-Liganden

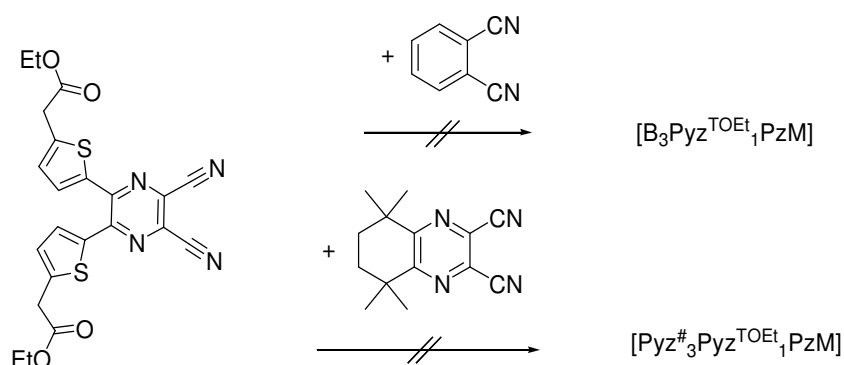
Das Thiophensubstituierte Pyrazindinitril $\text{PyzDN}^{\text{TOEt}}$ wurde unter verschiedenen etablierten Zyklisierungsbedingungen umgesetzt, welche im Folgenden zusammengefasst werden. Keine der Umsetzungen lieferte ein makrozyklisches Produkt, was vermutlich auf die Basen- und Oxidationsempfindlichkeit der Verbindung zurückzuführen ist. Die Analyse der erhaltenen Produkte erfolgte durch Massenspektrometrie und UV/Vis-Spektroskopie.

5.9.1 Homozyklisierungen



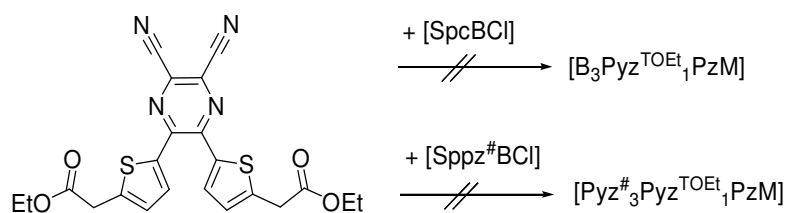
$m(\text{PyzDN}^{\text{TOEt}})$ $n(\text{PyzDN}^{\text{TOEt}})$ Äquivalente	Metall(salz) $m(\text{Metall})$ $n(\text{Metall})$ Äquivalente	Additive	LM V(LM)	Temperatur	Dauer
100 mg 0.21 mmol 1.0 eq	Zn 14 mg 0.21 mmol 1.0 eq	Harnstoff kat. HCl (1%)	Chinolin 1 mL	160 °C	1 d
200 mg 0.42 mmol 1.0 eq	$\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 64 mg 0.42 mmol 1.0 eq	Harnstoff $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Chinolin 2 mL	160 °C	1 d
100 mg 0.21 mmol 4.0 eq	$\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 10 mg 0.05 mmol 1.0 eq	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	-	200 °C	20 min
200 mg 0.42 mmol 1.0 eq	-	-	Chinolin 1 mL	160 °C	1 d
100 mg 0.21 mmol 4.0 eq	TiCl_4 10 mg 0.05 mmol 1.0 eq	-	CNP 1 mL	160 °C	3 d

5.9.2 Cozyklisierungen



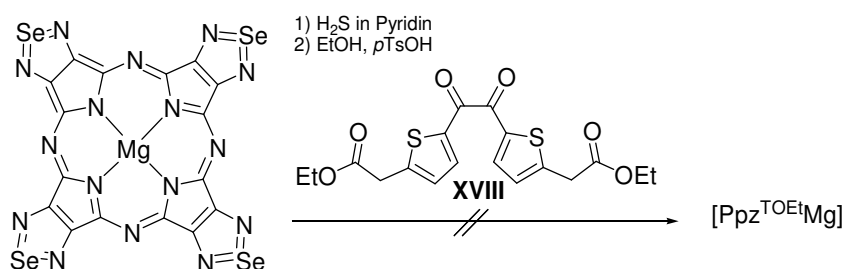
m(PyzDN ^{TOEt}) n(PyzDN ^{TOEt}) Äquivalente	Co-Dinitril m(DN) n(DN) Äquivalente	Metall(salz) m(Metall) n(Metall) Äquivalente	LM V(LM)	Temperatur	Dauer
100 mg 0.21 mmol 1.0 eq	DN 27 mg 0.21 mmol 1.0 eq	Zn(OAc) ₂ 20 mg 0.11 mmol 0.5 eq	-	200 °C	20 min
97 mg 0.21 mmol 1.0 eq	PyzDN [#] 150 mg 0.63 mmol 3.0 eq	Li 29 mg 4.14 mmol 25.0 eq	Octanol 2 mL	130 °C	1 d
97 mg 0.21 mmol 1.0 eq	PyzDN [#] 150 mg 0.63 mmol 3.0 eq	-	Chinolin 2 mL	160 °C	1 d

5.9.3 Ringerweiterungen von Subphthalocyaninen



m(PyzDN ^{TOEt}) n(PyzDN ^{TOEt}) Äquivalente	SubPc m(SubPc) n(SubPc) Äquivalente	Metall(salz) m(Metall) n(Metall) Äquivalente	Additive	LM V(LM)	Temperatur Dauer
65 mg 0.14 mmol 1.2 eq	[SpcBCl] 50 mg 0.12 mmol 1.0 eq	ZnI ₂ 45 mg 0.14 mmol 1.2 eq	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4 H ₂ O	DMSO 1 mL	R.T. -> 180 °C 3 h
15 mg 0.03 mmol 1.2 eq	[Sppz [#] BCl] 20 mg 0.03 mmol 1.0 eq	ZnI ₂ 10 mg 0.03 mmol 1.2 eq	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4 H ₂ O	DMSO 1 mL	110 °C 1 d

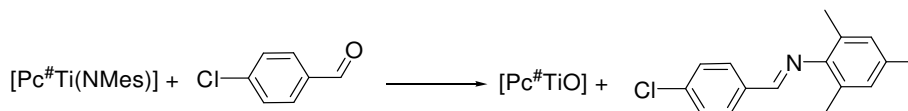
5.9.4 Kondensation von XVIII mit Oktaaminoporphyrizin



200 mg Magnesium-tetrakis(selenodiazol)porphyrizin (0.26 mmol, 1.0 eq) wurden in 20 mL Pyridin gelöst. H₂S wurde aus FeS und HCl(konz) hergestellt und durch die Lösung geleitet, woraufhin eine Farbänderung von blau nach violett eintrat. Nach 10 min wurde das H₂S-Gas durch Einleiten von Argon vertrieben und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der schwarze Feststoff wurde mit CHCl₃ gewaschen und in 25 mL trockenem EtOH digeriert. 208 mg XVIII (0.53 mmol, 2.0 eq) und eine Spatelspitze *p*-TsOH wurden zugegeben und die Mischung für 14 h unter Reflux erhitzt. Es trat keine Farbänderung nach blau/grün ein, und im isolierten Feststoff konnte das gewünschte Produkt UV/Vis-spektroskopisch und massenspektrometrisch nicht nachgewiesen werden.

5.10 Reaktivität von [Pc[#]Ti(NMes)] in Atomgruppentransferreaktionen

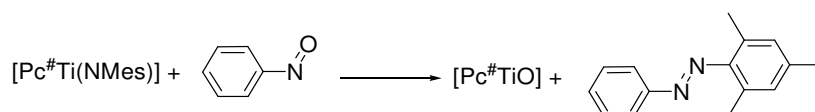
5.10.1 Reaktion von [Pc[#]Ti(NMes)] mit *p*-Cl-Benzaldehyd



In einem NMR-Röhrchen wurden 10 mg [Pc[#]Ti(NMes)] (8.8 μmol, 1.0 eq) und 1.2 mg *p*-Cl-Benzaldehyd (8.8 μmol, 1.0 eq) in 0.6 mL C₆D₆ gelöst. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach 24 h bei Raumtemperatur wurde ein Verhältnis [Pc[#]Ti(NMes)]:[Pc[#]TiO] von 70:30 durch Integration der Pc[#]-Protonensignale bestimmt. Eine eindeutige Zuordnung der Signale von *p*-Chlorbenzylidenmesitylamin war aufgrund der Überlagerung der Signale der verschiedenen im Reaktionsgemisch vorhandenen Spezies nicht möglich.

MS (ESI-HRMS(+)): *m/z* = 258.1050 [*p*-Chlorobenzylidenmesitylamin+H]⁺, ber. für C₁₆H₁₇ClN: 258.1044.

5.10.2 Reaktion von [Pc[#]Ti(NMes)] mit Nitrosobenzol



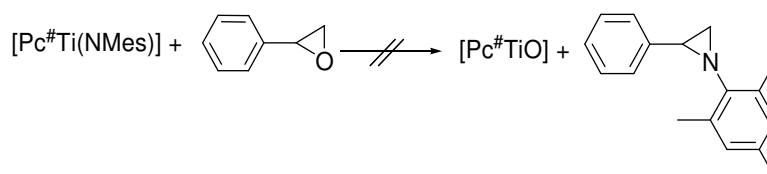
In einem NMR-Röhrchen wurden 20 mg [Pc[#]Ti(NMes)] (17.6 μmol, 1.0 eq) und 1.9 mg Nitrosobenzol (17.6 μmol, 1.0 eq) in 0.6 mL C₆D₆ gelöst. Der Reaktionsfortschritt wurde

mittels ^1H -NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach 5 min bei Raumtemperatur waren die Edukte komplett zu $[\text{Pc}^\#\text{TiO}]$ und Mesitylphenyldiazen umgesetzt.

^1H -NMR von Mesitylphenyldiazen (300 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 7.58 (m, 1H, $H_{\text{para,Ph}}$, 6.96-6.79 (m, 4H, $H_{\text{ortho+meta,Ph}}$), 6.48 (s, 2H, $H_{\text{metha,Mes}}$), 2.20 (s, 3H, $\text{C}_{\text{para}}\text{H}_3$), 1.86 (s, 6H, $\text{C}_{\text{ortho}}\text{H}_3$).

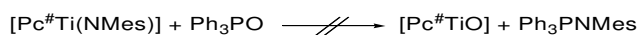
MS (ESI-HRMS(+)): m/z = 225.1388 $[\text{Mesitylphenyldiazen}+\text{H}]^+$, ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_2$: 225.1386

5.10.3 Umsetzung von $[\text{Pc}^\#\text{Ti}(\text{NMes})]$ mit Styroloxid



In einem NMR-Röhrchen wurden 17 mg $[\text{Pc}^\#\text{Ti}(\text{NMes})]$ (15.8 μmol , 1.0 eq) und 1.7 μL Styroloxid (15.8 μmol , 1.0 eq) in 0.6 mL C_6D_6 gelöst. Nach 24 h bei Raumtemperatur wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie kein Umsatz beobachtet.

5.10.4 Umsetzung von $[\text{Pc}^\#\text{Ti}(\text{NMes})]$ mit Triphenylphosphinoxid



In einem NMR- Röhrchen wurden 20 mg $[\text{Pc}^\#\text{Ti}(\text{NMes})]$ (17.6 μmol , 1.0 eq) und 5 mg Ph_3PO (17.6 μmol , 1.0 eq) in 0.6 mL C_6D_6 gelöst. Nach 24 h bei Raumtemperatur wurde mittels ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie kein Umsatz beobachtet.

5.11 Polymerisation von Ethen

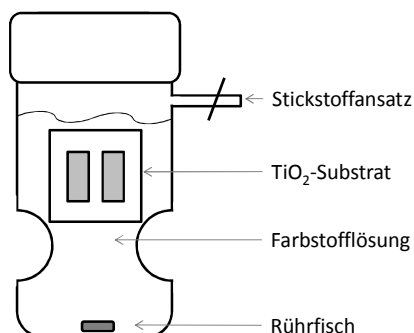
10 μmol des Präkatalysators wurden zur Aktivierung mit 1000 eq MAO in 5 mL des Lösungsmittels gerührt. Ethen wurde für 15 min bei 50 °C durch 45 mL des Lösungsmittels geleitet. Die Lösung des aktivierten Katalysators wurde im Ethengegenstrom schnell zugegeben und die Mischung unter andauernder Durchleitung von Ethen für 0.5-1 h bei 50 °C gerührt. Die Polymerisation wurde durch Zugabe von 1 mL HCl-Lösung (1% in MeOH) abgebrochen und die Reaktionsmischung in 200 mL MeOH gegossen. Ausgefallenes PE wurde abfiltriert, mit MeOH, DCM sowie Et_2O gewaschen und bei 60 °C am Feinvakuum getrocknet. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst.

Kat	LM (mL)	t / h	Menge PE / mg	Aktivität / g/mmol·h·bar
-	Chlorbenzol	1	40	-
Eurecen 5031	Chlorbenzol	0.5	1782	356
[(PhO) ₄ PcTiCl ₂]	Toluol	1	0	0
[(PhO) ₄ PcTiCl ₂]	Chlorbenzol	1	250	25
[Pc [#] TiCl ₂]	Chlorbenzol	1	270	27
[Pc [#] TiO]	Chlorbenzol	1	11	1

5.12 Herstellung von DSSCs

5.12.1 Kupplung von Chromophoren an nanoporöses TiO₂

Es wurden 0.1 mM Lösungen der Farbstoffe in Chlorbenzol angesetzt und für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Zur Entfernung von verbleibenden Schwebstoffen wurden die Mischungen durch Spritzenfilter (Porengröße: 0.45 µm) filtriert, sodass die tatsächliche Konzentration der Lösungen mindestens die einer gesättigten Lösung, maximal aber 0.1 mM betrug. Die TiO₂-Substrate wurden für 3 h bei Raumtemperatur in 60 mL dieser Lösungen gelegt, wobei die Lösungen ständig gerührt wurden. Danach wurde das Lösungsmittel entfernt und das Glassubstrat mit Chlorbenzol und Pentan gewaschen, am Feinvakuum getrocknet und unter Lichtausschluss unter Schutzgasatmosphäre gelagert. Die zur Abscheidung der Farbstoffe verwendete Apparatur ist nachfolgend skizziert.



5.12.2 Kupplung von Chromophoren an nanoporöses ZnO

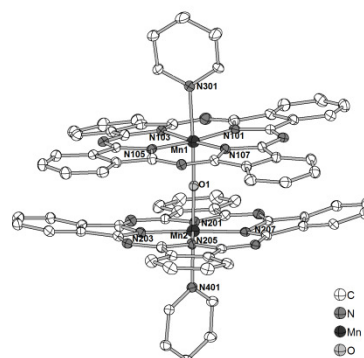
Es wurden 0.5 mM Lösungen der Farbstoffe in Chlorbenzol angesetzt und für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Zur Entfernung von verbleibenden Schwebstoffen wurden die Mischungen durch Spritzenfilter (Porengröße: 0.45 µm) filtriert, sodass die tatsächliche Konzentration der Lösungen mindestens die einer gesättigten Lösung, maximal aber 0.5 mM betrug. Die ZnO-Substrate wurden in einem SCHLENK-Rohr für 3 h bei Raumtemperatur in 5 mL dieser Lösungen gelegt. Danach wurde das Lösungsmittel entfernt und das Glassubstrat mit Chlorbenzol und Pentan gewaschen und am Feinvakuum getrocknet.

6 Kristallographischer Anhang

Die Kristallstrukturmessung erfolgte an einem IPDS II-Diffraktometer der Firma STOE mit Standardgraphitmonochromator (Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 71.073$ pm) bei 100 K. Die Probenmessung erfolgte in der Serviceabteilung für Kristallstrukturanalyse am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg. Integration und Datenreduktion erfolgte mit der Stoe IPDS Software.^[246] Die Lösung der Strukturen wurden unter Verwendung der WinGX-Programme SHELXS-86^[247] und SHELXL-97^[248] von Dr. Benjamin Oelkers und Dr. Michael Elfferding durchgeführt. Abbildungen der Strukturen wurden mit dem Programm DIAMOND 3.0a^[249] erstellt. H-Atome wurden der Übersichtlichkeit wegen meist nicht abgebildet. Die gezeichneten Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. In einigen Fällen konnten stark fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle nicht adäquat verfeinert werden. In diesen Fällen wurde die SQUEEZE-Routine aus dem PLATON-Programmpaket^[250] angewendet, um die entsprechende restliche Elektronendichte aus den Datensätzen zu entfernen.

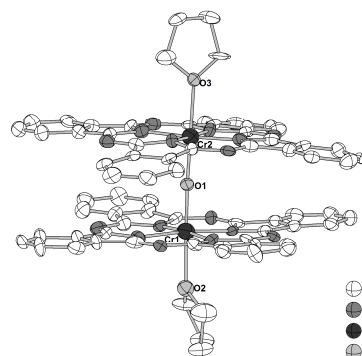
6.1 [[(py)PcMn- μ -O-PcMn(py)]]^[29]

Kristallograph	B. Oelkers
Bezeichnung	es114
Summenformel	C ₇₄ H ₄₂ Mn ₂ N ₁₈ O, 0.41 C ₅ H ₁₂ , 1.59 C ₅ H ₅ N
Formelgewicht	1464.47 g/mol
Habitus, Farbe	Grünes Plättchen
Kristallgröße	0.16 x 0.14 x 0.1 mm ³
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Zellkonstanten	a = 12.6657(3) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 21.9132(6) Å $\beta = 90^\circ$ c = 24.0845(7) Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	6684.6(3) Å ³
Z	4
Dichte (berechnet)	1.458 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.447 mm ⁻¹
F(000)	3016
θ -Bereich der Datenaufnahme	1.26 - 26.76°
Anzahl der Reflexe	60639
Unabhängige Reflexe	14150
Vollständigkeit bis $\theta = 25.00^\circ$	100.0%
Absorptionskorrektur	<i>Semi-empirical from equivalents</i>
Max. / min. Transmission	0.9916 / 0.9044
Strukturverfeinerung	<i>Full-matrix on least-squares on F²</i>
Daten / restraints / Parameter	14150 / 49 / 1000
Gütefaktor (GoF)	0.692
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0400, wR ₂ = 0.0549
R-Wert (alle Daten)	R ₁ = 0.0821, wR ₂ = 0.0618
Max. / min. Restelektronendichte	0.420 / -0.366 e.Å ⁻³



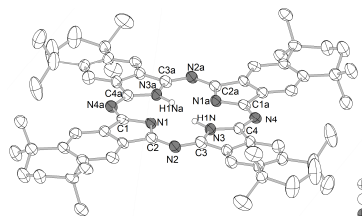
6.2 [(thf)PcCr- μ -O-CrPc(thf)]

Kristallograph	B. Oelkers
Bezeichnung	es-118
Summenformel	C ₇₂ H ₄₈ Cr ₂ N ₁₆ O ₃ , 2 C ₄ H ₈ O
Formelgewicht	1433.47 g/mol
Habitus, Farbe	Dunkelrotes Prisma
Kristallgröße	0.24 x 0.2 x 0.06 mm ³
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Zellkonstanten	a = 12.7142(8) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 22.1517(11) Å $\beta = 90^\circ$ c = 23.6586(12) Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	6663.2(6) Å ³
Z	4
Dichte (berechnet)	1.429 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.396 mm ⁻¹
F(000)	2976
θ -Bereich der Datenaufnahme	1.26 - 26.77°
Anzahl der Reflexe	22771
Unabhängige Reflexe	12254
Vollständigkeit bis $\theta = 25.00^\circ$	89.0%
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. / min. Transmission	0.96 / 0.9184
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / restraints / Parameter	12254 / 24 / 928
Gütefaktor (GooF)	0.578
R-Wert [I>2 σ (I)]	R ₁ = 0.0504, wR ₂ = 0.0698
R-Wert (alle Daten)	R ₁ = 0.2291, wR ₂ = 0.1115
Max. / min. Restelektronendichte	0.166 / -0.185 e.Å ⁻³



6.3 [Pc#H₂]

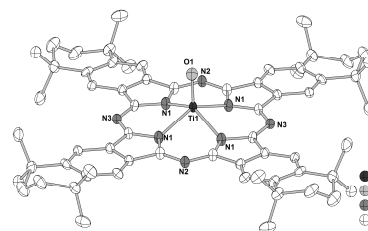
Kristallograph	B. Oelkers
Bezeichnung	es-pc-h2
Summenformel	3 C ₆₄ H ₇₄ N ₈ , C ₅ H ₁₂ , 6 C ₇ H ₈
Formelgewicht	3490.89 g/mol
Habitus, Farbe	Grünes Plättchen
Kristallgröße	0.21 x 0.21 x 0.03 mm ³
Kristallsystem	Trigonal
Raumgruppe	R $\bar{3}$
Zellkonstanten	a = 32.4964(18) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 32.4964(18) Å $\beta = 90^\circ$ c = 16.3282(10) Å $\gamma = 120^\circ$
Volumen	14932.7(15) Å ³
Z	3
Dichte (berechnet)	1.165 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.068 mm ⁻¹
F(000)	5652
θ -Bereich der Datenaufnahme	1.44 - 26.76°
Anzahl der Reflexe	18941
Unabhängige Reflexe	7016
Vollständigkeit bis $\theta = 25.00^\circ$	99.9%
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. / min. Transmission	1.0492 / 0.9724
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / restraints / Parameter	7016 / 72 / 416
Gütefaktor (GooF)	0.791
R-Wert [I>2 σ (I)]	R ₁ = 0.0586, wR ₂ = 0.1043
R-Wert (alle Daten)	R ₁ = 0.3209, wR ₂ = 0.1782
Max. / min. Restelektronendichte	0.335 / -0.318 e.Å ⁻³



6.4 [Pc#TiO]·CH₂Cl₂

Kristallograph
Bezeichnung
Summenformel
Formelgewicht
Habitus, Farbe
Kristallgröße
Kristallsystem
Raumgruppe
Zellkonstanten

B. Oelkers
es217
C₆₄H₇₂N₈O₄Ti
1017.20 g/mol
Grünes Prisma
0.21 x 0.12 x 0.04 mm³
Monoklin
C2/m
a = 16.1229(11) Å α = 90°
b = 18.8559(12) Å β = 123.511(5)°
c = 12.8543(10) Å γ = 90°
3258.3(4) Å³
2
1.037 Mg/m³
0.174 mm⁻¹
1084
1.86 – 26.78°
11117
3563
100.0 %
Semi-empirical from equivalents
0.9876 / 0.9232
Full-matrix least-squares on F²
3563 / 0 / 181
0.874
R₁ = 0.0843, wR₂ = 0.2101
R₁ = 0.1540, wR₂ = 0.2279
0.506 / -0.287 e.Å⁻³



Volumen

Z

Dichte (berechnet)

Absorptionskoeffizient

F(000)

θ-Bereich der Datenaufnahme

Anzahl der Reflexe

Unabhängige Reflexe

Vollständigkeit bis θ = 25.00°

Absorptionskorrektur

Max. / min. Transmission

Strukturverfeinerung

Daten / *restraints* / Parameter

Gütefaktor (GooF)

R-Wert [*I* > 2σ(*I*)]

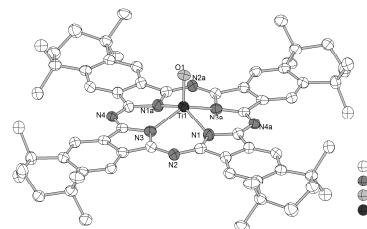
R-Wert (alle Daten)

Max. / min. Restelektronendichte

6.5 [Pc#TiO]·CHCl₃

Kristallograph
Bezeichnung
Summenformel
Formelgewicht
Habitus, Farbe
Kristallgröße
Kristallsystem
Raumgruppe
Zellkonstanten

B. Oelkers
es-159
C₆₄H₇₂N₈O₄Ti, 3 CHCl₃
1375.30 g/mol
Grünes Plättchen
0.33 x 0.15 x 0.09 mm³
Triklin
P1̄
a = 12.4678(15) Å α = 112.400(10)°
b = 12.4707(16) Å β = 109.897(10)°
c = 12.9692(18) Å γ = 99.122(10)°
1653.9(4) Å³
1
1.381 Mg/m³
0.542 mm⁻¹
716
1.84 - 27.29°
35525
35525
99.9 %
Keine
Full-matrix least-squares on F²
35525 / 63 / 452
0.824
R₁ = 0.0976, wR₂ = 0.2501
R₁ = 0.2084, wR₂ = 0.2912
0.740 / -0.608 e.Å⁻³



Volumen

Z

Dichte (berechnet)

Absorptionskoeffizient

F(000)

θ-Bereich der Datenaufnahme

Anzahl der Reflexe

Unabhängige Reflexe

Vollständigkeit bis θ = 25.00°

Absorptionskorrektur

Strukturverfeinerung

Daten / *restraints* / Parameter

Gütefaktor (GooF)

R-Wert [*I* > 2σ(*I*)]

R-Wert (alle Daten)

Max. / min. Restelektronendichte

6.6 [Pc[#]TiO]·C₆H₆

Kristallograph
Bezeichnung
Summenformel
Formelgewicht
Habitus, Farbe
Kristallgröße
Kristallsystem
Raumgruppe
Zellkonstanten

Volumen

Z

Dichte (berechnet)

Absorptionskoeffizient

F(000)

θ-Bereich der Datenaufnahme

Anzahl der Reflexe

Unabhängige Reflexe

Vollständigkeit bis θ = 25.00°

Absorptionskorrektur

Max. / min. Transmission

Strukturverfeinerung

Daten / *restraints* / Parameter

Gütefaktor (GooF)

R-Wert [*I* > 2σ(*I*)]

R-Wert (alle Daten)

Max. / min. Restelektronendichte

B. Oelkers

es-174

C₆₄H₇₂N₈O₄Ti, 3 C₆H₆

1251.49 g/mol

Blaues Plättchen

0.21 x 0.21 x 0.02 mm³

Monoklin

I2/m

a = 13.2868(11) Å α = 90°

b = 18.8506(11) Å β = 111.031(6)°

c = 14.4279(12) Å γ = 90°

3373.0(4) Å³

2

1.232 Mg/m³

0.181 mm⁻¹

1336

1.79 - 26.72°

11419

3685

99.9%

Semi-empirical from equivalents

0.993 / 0.9681

Full-matrix least-squares on F²

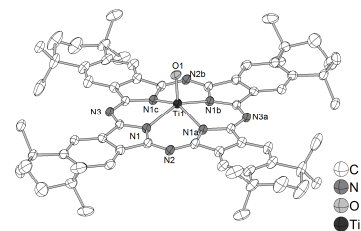
3685 / 0 / 231

0.865

R₁ = 0.0628, wR₂ = 0.1359

R₁ = 0.1685, wR₂ = 0.1689

0.365 / -0.326 e.Å⁻³



6.7 [Pc[#]TiCl₂]

Kristallograph
Bezeichnung
Summenformel
Formelgewicht
Habitus, Farbe
Kristallgröße
Kristallsystem
Raumgruppe
Zellkonstanten

Volumen

Z

Dichte (berechnet)

Absorptionskoeffizient

F(000)

θ-Bereich der Datenaufnahme

Anzahl der Reflexe

Unabhängige Reflexe

Vollständigkeit bis θ = 25.00°

Absorptionskorrektur

Max. / min. Transmission

Strukturverfeinerung

Daten / *restraints* / Parameter

Gütefaktor (GooF)

R-Wert [*I* > 2σ(*I*)]

R-Wert (alle Daten)

Max. / min. Restelektronendichte

B. Oelkers

es-157

2 C₆₄H₇₂Cl₂N₈Ti, 7 CH₂Cl₂

2738.62 g/mol

Grünes Plättchen

0.24 x 0.21 x 0.03 mm³

Kubisch

Im $\bar{3}$

a = 28.953(4) Å α = 90°

b = 28.953(4) Å β = 90°

c = 28.953(4) Å γ = 90°

24270(6) Å³

6

1.124 Mg/m³

0.442 mm⁻¹

8580

1.41 - 26.76°

4563

4563

100.0%

Semi-empirical from equivalents

1.2298 / 0.8956

Full-matrix least-squares on F²

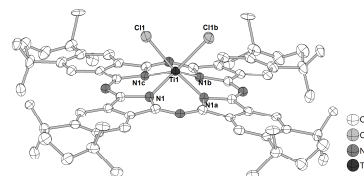
4563 / 6 / 281

0.715

R₁ = 0.0613, wR₂ = 0.1399

R₁ = 0.1472, wR₂ = 0.1601

0.861 / -0.428 e.Å⁻³



6.8 [Pc#MoO]

Kristallograph
Bezeichnung
Summenformel
Formelgewicht
Habitus, Farbe
Kristallgröße
Kristallsystem
Raumgruppe
Zellkonstanten

Volumen

Z

Dichte (berechnet)

Absorptionskoeffizient

F(000)

θ -Bereich der Datenaufnahme

Anzahl der Reflexe

Unabhängige Reflexe

Vollständigkeit bis $\theta = 25.00^\circ$

Absorptionskorrektur

Max. / min. Transmission

Strukturverfeinerung

Daten / *restraints* / Parameter

Gütefaktor (GooF)

R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]

R-Wert (alle Daten)

Max. / min. Restelektronendichte

B. Oelkers

es-328

$C_{64}H_{72}MoN_8O$, 3 C_6H_6

1299.56 g/mol

Grünes Plättchen

$0.1 \times 0.07 \times 0.03 \text{ mm}^3$

Monoklin

$C12/m1$

$a = 15.8133(18) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$

$b = 18.9140(16) \text{ \AA}$ $\beta = 121.418(8)^\circ$

$c = 13.2117(13) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$

$3372.2(6) \text{ \AA}^3$

2

1.280 Mg/m^3

0.248 mm^{-1}

1376

$1.81 - 26.76^\circ$

11363

3617

98.3 %

Semi-empirical from equivalents

0.997 / 0.9792

Full-matrix least-squares on F^2

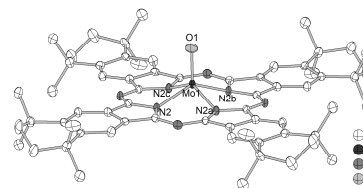
3617 / 33 / 247

0.778

$R_1 = 0.0754$, $wR_2 = 0.0797$

$R_1 = 0.2178$, $wR_2 = 0.1115$

0.316 and $-0.329 \text{ e.\AA}^{-3}$



6.9 [Pc#Mo(NMes)Cl]

Kristallograph
Bezeichnung
Summenformel
Formelgewicht
Habitus, Farbe
Kristallgröße
Kristallsystem
Raumgruppe
Zellkonstanten

Volumen

Z

Dichte (berechnet)

Absorptionskoeffizient

F(000)

θ -Bereich der Datenaufnahme

Anzahl der Reflexe

Unabhängige Reflexe

Vollständigkeit bis $\theta = 25.00^\circ$

Absorptionskorrektur

Max. / min. Transmission

Strukturverfeinerung

Daten / *restraints* / Parameter

Gütefaktor (GooF)

R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]

R-Wert (alle Daten)

Max. / min. Restelektronendichte

B. Oelkers

es-pe-2

$C_{73}H_{83}ClMoN_9$, 4 CH_2Cl_2

1557.58 g/mol

Brauner Block

$0.23 \times 0.19 \times 0.11 \text{ mm}^3$

Kubisch

$Im\bar{3}$

$a = 29.500(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$

$b = 29.500(4) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$

$c = 29.500(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$

$25672(6) \text{ \AA}^3$

12

1.209 Mg/m^3

0.478 mm^{-1}

9732

$1.69 - 26.75^\circ$

11783

4773

99.5 %

Semi-empirical from equivalents

0.9528 / 0.9257

Full-matrix least-squares on F^2

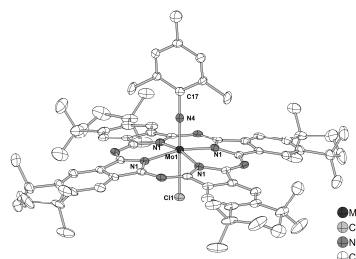
4773 / 90 / 288

0.667

$R_1 = 0.0561$, $wR_2 = 0.1226$

$R_1 = 0.1448$, $wR_2 = 0.1386$

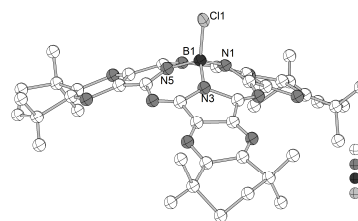
0.698 / $-0.349 \text{ e.\AA}^{-3}$



6.10 [Sppz#BCI]

Kristallograph
Bezeichnung
Summenformel
Formelgewicht
Habitus, Farbe
Kristallgröße
Kristallsystem
Raumgruppe
Zellkonstanten

B. Oelkers
es199
 $C_{42}H_{48}BClN_{12}$, C_7H_8
859.32 g/mol
Orangefarbene Nadel
 $0.3 \times 0.06 \times 0.03 \text{ mm}^3$
Monoklin
 $P2_1/c$
 $a = 7.253(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
 $b = 25.008(5) \text{ \AA}$ $\beta = 98.83(3)^\circ$
 $c = 25.698(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$



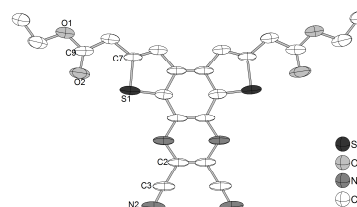
Volumen
Z
Dichte (berechnet)
Absorptionskoeffizient
 $F(000)$
 θ -Bereich der Datenaufnahme
Anzahl der Reflexe
Unabhängige Reflexe
Vollständigkeit bis $\theta = 25.00^\circ$
Absorptionskorrektur
Strukturverfeinerung
Daten / *restraints* / Parameter
Gütefaktor (GoF)
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]
R-Wert (alle Daten)
Max. / min. Restelektronendichte

$4606(2) \text{ \AA}^3$
4
 1.239 Mg/m^3
 0.132 mm^{-1}
1824
 $1.14 - 20.00^\circ$
13040
4273
99.8 %
Keine
Full-matrix least-squares on F^2
4273 / 0 / 197
0.841
 $R_1 = 0.1654$, $wR_2 = 0.3401$
 $R_1 = 0.4135$, $wR_2 = 0.4094$
 $0.382 / -0.431 \text{ e.\AA}^{-3}$

6.11 DN^{TOEt}

Kristallograph
Bezeichnung
Summenformel
Formelgewicht
Habitus, Farbe
Kristallgröße
Kristallsystem
Raumgruppe
Zellkonstanten

B. Oelkers
es-287
 $C_{22}H_{16}N_4O_4S_2$
464.51 g/mol
Farbloser Block
 $0.42 \times 0.23 \times 0.12 \text{ mm}^3$
Orthorhombisch
 $Cmca$
 $a = 27.705(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
 $b = 8.0972(6) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$
 $c = 18.8346(13) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$



Volumen
Z
Dichte (berechnet)
Absorptionskoeffizient
 $F(000)$
 θ -Bereich der Datenaufnahme
Anzahl der Reflexe
Unabhängige Reflexe
Vollständigkeit bis $\theta = 25.00^\circ$
Absorptionskorrektur
Max. / min. Transmission
Strukturverfeinerung
Daten / *restraints* / Parameter
Gütefaktor (GoF)
R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]
R-Wert (alle Daten)
Max. / min. Restelektronendichte

$4225.2(6) \text{ \AA}^3$
8
 1.460 Mg/m^3
 0.291 mm^{-1}
1920
 $1.47 - 26.78^\circ$
11797
2290
100.0 %
Semi-empirical from equivalents
 $0.9462 / 0.9058$
Full-matrix least-squares on F^2
2290 / 0 / 146
0.889
 $R_1 = 0.0507$, $wR_2 = 0.1178$
 $R_1 = 0.1640$, $wR_2 = 0.1516$
 $0.211 / -0.266 \text{ e.\AA}^{-3}$

6.12 [Pc^{Ox}MoO(NtBu)]

Kristallograph
Bezeichnung
Summenformel
Formelgewicht
Habitus, Farbe
Kristallgröße
Kristallsystem
Raumgruppe
Zellkonstanten

Volumen

Z

Dichte (berechnet)

Absorptionskoeffizient

F(000)

θ -Bereich der Datenaufnahme

Anzahl der Reflexe

Unabhängige Reflexe

Vollständigkeit bis $\theta = 25.00^\circ$

Absorptionskorrektur

Max. / min. Transmission

Strukturverfeinerung

Daten / *restraints* / Parameter

Gütefaktor (GooF)

R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]

R-Wert (alle Daten)

Max. / min. Restelektronendichte

M. Elfferding

es093

C₄₄H₄₃MoN₉O₅

873.81 g/mol

Grünes Plättchen

0.24 x 0.21 x 0.16 mm³

Monoklin

P2₁/c

$a = 13.4773(12) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$

$b = 24.620(2) \text{ \AA}$ $\beta = 100.205(9)^\circ$

$c = 12.5529(9) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$

4099.3(6) Å³

4

1.416 Mg/m³

0.378 mm⁻¹

1808

1.65 - 25.00°

29407

7070

97.9 %

Semi-empirical from equivalents

0.9358 / 0.9177

Full-matrix least-squares on F²

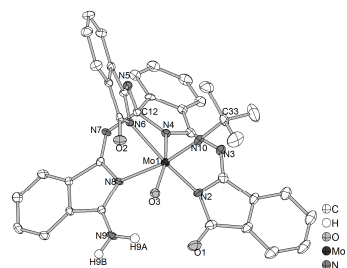
7070 / 0 / 543

0.741

$R_1 = 0.0382$, $wR_2 = 0.0584$

$R_1 = 0.1040$, $wR_2 = 0.0787$

0.582 and -0.474 e.Å⁻³



7 Literatur

- [1] S. A. Mikhalenko, L. I. Solov'eva, E. A. Luk'yanets, *J. Gen. Chem. USSR* **1988**, *58*, 2618-2619.
- [2] D. D. Coffman, E. L. Jenner, R. D. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2864-2872.
- [3] P. Jones, G. B. Villeneuve, C. Fei, J. DeMarte, A. J. Haggarty, K. T. Nwe, D. A. Martin, A.-M. Lebuis, J. M. Finkelstein, B. J. Gour-Salin, T. H. Chan, B. R. Leyland-Jones, *J. Med. Chem.* **1998**, *41*, 3062-3077.
- [4] Z. Székelyhidi, J. Pató, F. Wáczek, P. Bánhegyi, B. Hegymegi-Barakonyi, D. Erös, G. Mészáros, F. Hollósy, D. Hafenbradl, S. Obert, B. Klebl, G. Kéri, L. Örfi, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, *15*, 3241-3246.
- [5] H. Cho, M. Ueda, M. Tamaoka, M. Hamaguchi, K. Aisaka, Y. Kiso, T. Inoue, R. Ogino, T. Tatsuoka, *J. Med. Chem.* **1991**, *34*, 1503-1505.
- [6] H. Krawczyk, Ł. Albrecht, *Synthesis* **2005**, *17*, 2887-2896.
- [7] H. Ding, G. Xu, J. Wang, Y. Zhang, X. Wu, Y. Xie, *Heteroatom Chem.* **2004**, *15*, 549-555.
- [8] M. Hoffmann, *Bachelorarbeit*, Philipps-Universität (Marburg), **2012**.
- [9] J. Yao, H. Yonehara, C. Pac, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 1001-1005.
- [10] E. Seikel, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität (Marburg), **2008**.
- [11] W. Darwish, *Dissertation*, Philipps-Universität (Marburg), **2006**.
- [12] M. Barthel, M. Hanack, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, *4*, 635-638.
- [13] M. Hanack, A. Datz, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1281-1290.
- [14] M. Gorsch, H. Homborg, *Z. anorg. allg. Chem.* **1998**, *624*, 634-641.
- [15] C. D. Zyskowski, V. O. Kennedy, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, *4*, 707-712.
- [16] R. Käsmarker, *Dissertation*, Philipps-Universität (Marburg), **2010**.
- [17] M. Hanack, H. Heckmann, R. Polley, in *Houben-Weyl, Methods of Organic Chemistry, F: Aromatic and Heteroaromatic Large Rings, Vol. 4*, Thieme, Stuttgart, **1997**, pp. 717-842.
- [18] K. J. Balkus, C. C. Leznoff, A. B. P. Lever, *Phthalocyanines, Properties and Applications* Wiley-VCH, New York, **1989**.
- [19] N. B. McKeown, in *Science of Synthesis, Vol 17*, Thieme Stuttgart, **2003**.
- [20] A. Braun, J. Tcherniac, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, *40*, 2709-2714.
- [21] H. de Diesbach, E. von der Weid, *Helv. Chim. Acta* **1927**, *10*, 886-888.
- [22] R. P. Linstead, A. R. Lowe, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1016-1017.
- [23] S. N. Brumfield, V. W. Foltz, C. M. McGhee, A. L. Thomas, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 2266-2267.
- [24] R. M. Christie, D. D. Deans, *Perkin Trans. 2* **1989**, 193-198.
- [25] A. Meller, A. Ossko, *Monatsh. Chem.* **1972**, *103*, 150-155.
- [26] V. W. Day, T. J. Marks, W. A. Wachter, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4519-4527.
- [27] N. Ishikawa, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2001**, *5*, 87-101.
- [28] A. B. P. Lever, in *Advances in inorganic chemistry and radiochemistry* (Eds.: H. J. Emeléus, A. G. Sharpe), Academic Press, New York, **1981**.
- [29] L. H. Vogt, A. Zalkin, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1725-1730.

- [30] V. L. Goedken, G. Dessy, C. Ercolani, V. Fares, L. Gastaldi, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 991-995.
- [31] W. Darwish, S. Schlecht, A. Schaper, M. Fröba, K. Harms, W. Massa, J. Sundermeyer, *Z. anorg. allg. Chem.* **2009**, *635*, 1215-1224.
- [32] K. Schweiger, H. Hückstädt, H. Homborg, *Z. anorg. allg. Chem.* **1997**, *623*, 1853-1854.
- [33] J. Mack, N. Kobayashi, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 281-321.
- [34] K. M. Kadish, K. Smith, M. R. Guillard, *The Porphyrin Handbook Vol. 20*, Elsevier Science, San Diego, California, USA, **2003**.
- [35] G. de la Torre, P. Vazquez, F. Agullo-Lopez, T. Torres, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1671-1683.
- [36] N. Kobayashi, R. Kondo, S. Nakajima, T. Osa, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9640-9641.
- [37] C. C. Leznoff, T. W. Hall, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 3023-3026.
- [38] J. G. Young, W. Onyebuagu, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2155-2159.
- [39] K. J. M. Nolan, M. Hu, C. C. Leznoff, *Synlett* **1997**, *5*, 593-594.
- [40] E. A. Ough, M. J. Stillman, K. A. M. Creber, *Can. J. Chem.* **1993**, *71*, 1898-1909.
- [41] N. Kobayashi, N. Sasaki, Y. Higashi, T. Osa, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1636-1637.
- [42] D. Dini, M. Hanack, H.-J. Egelhaaf, J. C. Sancho-García, J. Cornil, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 5425-5432.
- [43] M. K. Engel, in *The Porphyrin Handbook, Vol. 20: Phthalocyanines: Structural Characterization* (Eds.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard), Elsevier, **2003**, pp. 1-88.
- [44] N. T. Moxon, P. E. Fielding, A. K. Gregson, *Aust. J. Chem.* **1981**, *34*, 489-494.
- [45] C. J. Brown, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2494-2498.
- [46] K. Y. Law, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 449-486.
- [47] J. Mizuguchi, G. Rihs, H. R. Karfunkel, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16217-16227.
- [48] T. Saito, W. Sisk, T. Kobayashi, S. Suzuki, T. Iwayanagi, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8026-8031.
- [49] R. P. Linstead, E. G. Noble, J. M. Wright, *J. Chem. Soc.* **1937**, 911-921.
- [50] A. R. Katritzky, D. Zhang, K. Kirichenko, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3271-3274.
- [51] J. M. Khurana, B. M. Kandpal, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 4909-4912.
- [52] R. Zibuck, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 237-240.
- [53] S. Makhseed, F. Ibrahim, C. G. Bezzu, N. B. McKeown, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 7358-7361.
- [54] E. G. Gal'pern, E. A. Luk'yanets, M. G. Gal'pern, *Russ. Chem. Bull.* **1973**, *22*, 1925-1929.
- [55] F. Mitzel, S. FitzGerald, A. Beeby, R. Faust, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *2004*, 1136-1142.
- [56] G. Winter, H. Heckmann, P. Haisch, W. Eberhardt, M. Hanack, L. Lüer, H.-J. Egelhaaf, D. Oelkrug, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11663-11673.
- [57] N. E. Galanin, E. V. Kudrik, G. P. Shaposhnikov, V. V. Aleksandriiskii, *Russ. J. Org. Chem.* **2004**, *40*, 723-728.
- [58] Z. Musil, P. Zimcik, M. Miletin, K. Kopecky, J. Lenco, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *2007*, 4535-4542.
- [59] S. Kudrevich, N. Brasseur, C. La Madeleine, S. Gilbert, J. E. van Lier, *J. Med. Chem.* **1997**, *40*, 3897-3904.
- [60] R. Taube, *Z. Chem.* **1963**, *3*, 194-194.
- [61] S. D. Gray, J. L. Thorman, L. M. Berreau, L. K. Woo, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 278-283.

- [62] J. L. Thorman, L. K. Woo, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 1301-1304.
- [63] A. J. Blake, J. M. McInnes, P. Mountford, G. I. Nikonov, D. Swallow, D. J. Watkin, *Dalton Trans.* **1999**, 379-392.
- [64] D. Swallow, J. M. McInnes, P. Mountford, *Dalton Trans.* **1998**, 2253-2260.
- [65] W. Darwish, E. Seikel, R. Käsmarker, K. Harms, J. Sundermeyer, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 1787-1794.
- [66] M. Barthel, D. Dini, S. Vagin, M. Hanack, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2002, 3756-3762.
- [67] N. Kobayashi, A. Muranaka, *Chem. Commun.* **2000**, 1855-1856.
- [68] N. Kobayashi, A. Muranaka, K. Ishii, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2256-2257.
- [69] A. Muranaka, M. Okuda, N. Kobayashi, K. Somers, A. Ceulemans, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4596-4604.
- [70] A. Muranaka, K. Yoshida, T. Shoji, N. Moriichi, S. Masumoto, T. Kanda, Y. Ohtake, N. Kobayashi, *Org. Lett.* **2006**, 8, 2447-2450.
- [71] S. C. Dunn, A. S. Batsanov, P. Mountford, *Chem. Commun.* **1994**, 2007-2008.
- [72] M. J. Chen, C. M. Fendrick, R. A. Watson, K. S. Kinter, J. W. Rathke, *Perkin Trans. 2* **1989**, 1071-1073.
- [73] J. L. Thorman, V. G. Young, P. D. W. Boyd, I. A. Guzei, L. K. Woo, *Inorg. Chem.* **2000**, 40, 499-506.
- [74] L. K. Woo, J. A. Hays, R. A. Jacobson, C. L. Day, *Organometallics* **1991**, 10, 2102-2104.
- [75] G. Du, G. A. Mirafzal, L. K. Woo, *Organometallics* **2004**, 23, 4230-4235.
- [76] J. Chen, I. A. Guzei, L. K. Woo, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3715-3717.
- [77] H. Miyoshi, T. Tanaka, Y. Ueda, JP01062361 **1989**.
- [78] K. Ejsmont, R. Kubiak, *Acta Crystallogr. C* **1998**, 54, 1844-1846.
- [79] P. A. Barrett, C. E. Dent, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1936**, 1719-1736.
- [80] E. Toshio, S. Saeko, K. Ryuichiro, JP2178358, **1990**.
- [81] S. Katsuhiko, E. Tsujoshi, S. Yuko, DE3726848, **1988**.
- [82] S. A. Taghavi, M. Moghadam, I. Mohammadpoor-Baltork, S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, A. R. Khosropour, V. Ahmadi, *Polyhedron* **2011**, 30, 2244-2252.
- [83] H. Oumous, C. Lecomte, J. Protas, J. L. Poncet, J. M. Barbe, R. Guillard, *Dalton Trans.* **1984**, 2677-2681.
- [84] L. M. Berreau, J. A. Hays, V. G. Young, Jr., L. K. Woo, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 105-108.
- [85] J. W. Buchler, S. Pfeifer, *Z. Naturforsch. B* **1985**, 40, 1362-1370.
- [86] U. Piarulli, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3634-3642.
- [87] J. L. Poncet, R. Guillard, P. Friant, J. Goulon, *Polyhedron* **1983**, 2, 417-419.
- [88] J. L. Poncet, R. Guillard, P. Friant, C. Goulon-Ginet, J. Goulon, *Nouv. J. Chim.* **1984**, 8, 583-590.
- [89] E. G. Meloni, L. R. Ocone, B. P. Block, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 424-425.
- [90] H. Grunewald, H. Homborg, *Z. anorg. allg. Chem.* **1992**, 608, 81-87.
- [91] K. Suda, S.-i. Nakajima, Y. Satoh, T. Takanami, *Chem. Commun.* **2009**, 1255-1257.
- [92] K. H. Nill, F. Wasgestian, A. Pfeil, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 564-567.
- [93] S. Sievertsen, H. Homborg, *Z. anorg. allg. Chem.* **1994**, 620, 1601-1606.
- [94] S. Sievertsen, H. Grunewald, H. Homborg, *Z. anorg. allg. Chem.* **1996**, 622, 1573-1580.
- [95] M. Hanack, C. Hedtmann-Rein, A. Datz, U. Keppeler, X. Muenz, *Synth. Met.* **1987**, 19, 787-792.
- [96] D. J. Liston, B. O. West, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 1568-1576.

- [97] T. Ozawa, A. Hanaki, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *141*, 49-51.
- [98] J. T. Groves, T. Takahashi, W. M. Butler, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 884-887.
- [99] B. Moubaraki, K. S. Murray, P. J. Nichols, S. Thomson, B. O. West, *Polyhedron* **1994**, *13*, 485-495.
- [100] T. Malinski, H. Ledon, K. M. Kadish, *Chem. Commun.* **1983**, 1077-1079.
- [101] C. Kisker, H. Schindelin, D. Baas, J. Rétey, R. U. Meckenstock, P. M. H. Kroneck, *FEMS Microbiol. Rev.* **1998**, *22*, 503-521.
- [102] S. J. Edmondson, P. C. H. Mitchell, *Polyhedron* **1986**, *5*, 315-317.
- [103] S. Verma, M. Hanack, *Z. anorg. allg. Chem.* **2003**, *629*, 880-892.
- [104] W. Darwish, E. Seikel, K. Harms, O. Burghaus, J. Sundermeyer, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1183-1188.
- [105] T. Nyokong, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *160*, 235-239.
- [106] L. M. Berreau, J. Chen, L. K. Woo, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7304-7306.
- [107] A. De Cian, J. Colin, M. Schappacher, L. Ricard, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1850-1851.
- [108] L. M. Berreau, V. G. Young, L. K. Woo, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3485-3490.
- [109] D. Wöhrle, G. Schnurpfeil, S. Makarov, O. Suvora, *Chem. unserer Zeit* **2012**, *46*, 12-24.
- [110] W. Herbst, K. Hunger, *Industrielle organische Pigmente: Herstellung, Eigenschaften, Anwendungen, Vol. 2*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [111] H. R. Stadelmann, *J. Luminescence* **1972**, *5*, 171-186.
- [112] H. I. Pass, *J. Nat. Cancer Inst.* **1993**, *85*, 443-456.
- [113] J. Usuda, H. Kato, T. Okunaka, K. Furukawa, H. Tsutsui, K. Yamada, Y. Suga, H. Honda, Y. Nagatsuka, T. Ohira, M. Tsuboi, T. Hirano, *J. Thoracic Oncology* **2006**, *1*, 489-493.
- [114] G. De Mori, Z. Fu, E. Viola, X. Cai, C. Ercolani, M. Pia Donzello, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8225-8237.
- [115] D. Atilla, M. Durmus, A. G. Gurek, V. Ahsen, T. Nyokong, *Dalton Trans.* **2007**, 1235-1243.
- [116] D. Dini, M. Barthel, M. Hanack, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *2001*, 3759-3769.
- [117] C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99-117.
- [118] N. Masakatsu, N. Tsutumo, O. Takahisa, I. Hisato, E. Katashi, US4970021 **1990**.
- [119] J. Zaumseil, H. Sirringhaus, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1296-1323.
- [120] M. Hanack, M. Lang, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 819-833.
- [121] C. J. Schramm, R. P. Scaringe, D. R. Stojakovic, B. M. Hoffman, J. A. Ibers, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6702-6713.
- [122] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie, Vol. 3*, deGruyter, Berlin, **2003**.
- [123] P. Haisch, G. Winter, M. Hanack, L. Lüer, H.-J. Egelhaai, D. Oelkrug, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 316-321.
- [124] <http://www.ag-energiebilanzen.de/viewpage.php?idpage=62>, 17.01.2012, 08:41.
- [125] <http://www.bundesregierung.de/Content/DE/Artikel/2011/06/2011-06-06-energiewende-kabinettsbeschluss-doorpage-energiekonzept.html>, 17.01.2012, 08:31.
- [126] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, *J. Appl. Phys.* **1954**, *25*, 676-677.
- [127] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2011**, *19*, 84-92.
- [128] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Vol. 101*, 34 ed., de Gruyter, Berlin, New York, **1995**.

- [129] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, 353, 737-740.
- [130] A. W. Hains, Z. Liang, M. A. Woodhouse, B. A. Gregg, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6689-6735.
- [131] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, 183-185.
- [132] J.-L. Brédas, J. E. Norton, J. Cornil, V. Coropceanu, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1691-1699.
- [133] I. Bruder, A. Ojala, C. Lennartz, S. Sundarraj, J. Schöneboom, R. Sens, J. Hwang, P. Erk, J. Weis, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, 94, 310-316.
- [134] I. Bruder, J. Schöneboom, R. Dinnebier, A. Ojala, S. Schäfer, R. Sens, P. Erk, J. Weis, *Org. Electron.* **2010**, 11, 377-387.
- [135] S. Pfuetzner, J. Meiss, A. Petrich, M. Riede, K. Leo, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 94, 223307.
- [136] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6595-6663.
- [137] M. D. McGehee, *Science* **2011**, 334, 607-608.
- [138] A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diao, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science* **2011**, 334, 629-634.
- [139] G. C. Vougioukalakis, A. I. Philippopoulos, T. Stergiopoulos, P. Falaras, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 2602-2621.
- [140] R. A. Marcus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 1111-1121.
- [141] M. Martínez-Díaz, M. Ince, T. Torres, *Monatsh. Chem.* **2011**, 142, 699-707.
- [142] W. M. Campbell, K. W. Jolley, P. Wagner, K. Wagner, P. J. Walsh, K. C. Gordon, L. Schmidt-Mende, M. K. Nazeeruddin, Q. Wang, M. Grätzel, D. L. Officer, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 11760-11762.
- [143] T. Bessho, S. M. Zakeeruddin, C.-Y. Yeh, E. W.-G. Diao, M. Grätzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6646-6649.
- [144] P. Y. Reddy, L. Giribabu, C. Lyness, H. J. Snaith, C. Vijaykumar, M. Chandrasekharam, M. Lakshmikantam, J.-H. Yum, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 377-380. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 373-376.
- [145] E. Palomares, M. V. Martínez-Díaz, S. A. Haque, T. Torres, J. R. Durrant, *Chem. Commun.* **2004**, 2112-2113.
- [146] N. Sasa, K. Okada, K. Nakamura, S. Okada, *J. Mol. Struct.* **1998**, 446, 163-178.
- [147] L. I. Belen'kii, V. Z. Shirinyan, G. P. Gromova, A. V. Kolotaev, Y. A. Strelenko, S. N. Tandura, A. N. Shumskii, M. M. Krayushkin, *Chem. Heterocycl. Com.* **2003**, 39, 1570-1579.
- [148] M. Mastalerz, V. Fischer, C.-Q. Ma, R. A. J. Janssen, P. Bäuerle, *Org. Lett.* **2009**, 11, 4500-4503.
- [149] G. Crundwell, D. Sayers, S. R. Herron, K. A. Kantardjieff, *Acta Crystallogr. E* **2003**, 59, o314-o315.
- [150] J. Zhang, W. Cai, F. Huang, E. Wang, C. Zhong, S. Liu, M. Wang, C. Duan, T. Yang, Y. Cao, *Macromolecules* **2011**, 44, 894-901.
- [151] A. Meyer, E. Sigmund, F. Luppertz, G. Schnakenburg, I. Gadaczek, T. Bredow, S.-S. Jester, S. Höger, *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, 6, 1180-1187.
- [152] T. Muto, T. Temma, M. Kimura, K. Hanabusa, H. Shirai, *Chem. Commun.* **2000**, 1649-1650.
- [153] T. Muto, T. Temma, M. Kimura, K. Hanabusa, H. Shirai, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 6109-6115.

- [154] E. M. Bauer, C. Ercolani, P. Galli, I. A. Popkova, P. A. Stuzhin, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1999**, *3*, 371-379.
- [155] E. Seikel, M. Grau, R. Käsmarker, B. Oelkers, J. Sundermeyer, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *374*, 119-126.
- [156] E. Seikel, B. Oelkers, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2709-2717.
- [157] W. Hiller, J. Strähle, W. Kobel, M. Hanack, *Z. Kristallogr.* **1982**, *159*, 173.
- [158] S. Eu, T. Katoh, T. Umeyama, Y. Matano, H. Imahori, *Dalton Trans.* **2008**, 5476-5483.
- [159] X.-y. Li, X. He, A. C. H. Ng, C. Wu, D. K. P. Ng, *Macromolecules* **2000**, *33*, 2119-2123.
- [160] L. Howe, J. Z. Zhang, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 3207-3213.
- [161] B. P. Block, E. G. Meloni, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 111-112.
- [162] W.-F. Law, R. C. W. Liu, J. Jiang, D. K. P. Ng, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *256*, 147-150.
- [163] T. Aida, S. Inoue, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 39-48.
- [164] H. Sugimoto, C. Kawamura, M. Kuroki, T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules* **1994**, *27*, 2013-2018.
- [165] A. B. Moustafa, M. A. Abd-El-Ghaffar, A. S. Bardan, *Acta Polymerica* **1983**, *34*, 235-236.
- [166] H. Shirai, A. Ishimoto, N. Kamiya, K. Hanabusa, K. Ohki, N. Hojo, *Macromol. Chem.* **1981**, *182*, 2429-2438.
- [167] G. S. Long, Benjamin Snedeker, K. Bartosh, M. L. Werner, A. Sen, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 1026-1029.
- [168] P. Tau, T. Nyokong, *Polyhedron* **2006**, *25*, 1802-1810.
- [169] D. S. Terekhov, K. J. M. Nolan, C. R. McArthur, C. C. Leznoff, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3034.
- [170] P. E. Esser, U. Englert, W. Keim, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 833-836.
- [171] H. L. Schläfer, O. Kling, *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 667-670.
- [172] A. Roy, K. R. Reddy, P. K. Mohanta, H. Ila, H. Junjappat, *Synth. Commun.* **1999**, *29*, 3781-3791.
- [173] S. Saito, J. Kawabata, *Helv. Chim. Acta* **2006**, *89*, 1395-1407.
- [174] A. Cottone, M. J. Scott, *Organometallics* **2000**, *19*, 5254-5256.
- [175] M. Layh, W. Uhl, *Polyhedron* **1990**, *9*, 277-282.
- [176] M. R. Ort, E. H. Mottus, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *50*, 47-52.
- [177] J. M. Assour, J. Goldmacher, S. E. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 159-165.
- [178] A. A. Shklyaev, G. E. Selyutin, N. I. Shakot'ko, S. A. Mikhaleenko, *Russ. Chem. Bull.* **1984**, *33*, 1175-1180.
- [179] J. A. Elvidge, A. B. P. Lever, *J. Chem. Soc.* **1961**.
- [180] M. P. Donzello, L. Bartolino, C. Ercolani, C. Rizzoli, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6988-6995.
- [181] F. Albert Cotton, S. A. Duraj, G. L. Powell, W. J. Roth, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *113*, 81-85.
- [182] C. D. Beard, L. Carr, M. F. Davis, J. Evans, W. Levason, L. D. Norman, G. Reid, M. Webster, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 4399-4406.
- [183] N. F. Brennan, B. Blom, S. Lotz, P. H. van Rooyen, M. Landman, D. C. Liles, M. J. Green, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3042-3052.
- [184] G. W. Coates, D. R. Moore, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6784-6806. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6618-6639.
- [185] X.-B. Lu, D. J. Darensbourg, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1462-1484.
- [186] D. H. Kim, U. S. Shin, C. E. Song, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *271*, 70-74.
- [187] J. M. Assour, W. K. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 207-212.

- [188] I. V. Khudyakov, Y. A. Serebrennikov, N. J. Turro, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 537-570.
- [189] J. F. Myers, G. W. R. Canham, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 461-468.
- [190] C. D. Tait, J. M. Garner, J. P. Collman, A. P. Sattelberger, W. H. Woodruff, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 9072-9077.
- [191] J. P. Collman, J. M. Garner, L. K. Woo, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8141-8148.
- [192] J. P. Collman, S. T. Harford, S. Franzen, J.-C. Marchon, P. Maldivi, A. P. Shreve, W. H. Woodruff, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2085-2092.
- [193] E. A. Lucia, F. D. Verderame, G. Taddei, *J. Chem. Phys.* **1970**, 52, 2307-2310.
- [194] K. Bernauer, S. Fallab, *Helv. Chim. Acta* **1961**, 44, 1287-1292.
- [195] O. Burghaus, *Auswertung der EPR-Daten*, Philipps-Universität (Marburg), **2012**.
- [196] E. Serwicka, *J. Solid State Chem.* **1984**, 51, 300-306.
- [197] J. C. Kim, W. S. Rees, V. L. Goedken, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3191-3194.
- [198] T. Diebold, B. Chevrier, R. Weiss, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1193-1200.
- [199] V. Borschel, J. Strahle, *Z. Naturforsch. B* **1984**, 39, 1664.
- [200] H. M. Kieler, M. J. Bierman, I. A. Guzei, P. J. Liska, R. W. McGaff, *Chem. Commun.* **2006**.
- [201] N. d'Alessandro, L. Tonucci, A. Morvillo, L. K. Dragani, M. D. Deo, M. Bressan, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 2133-2141.
- [202] R. B. Hammond, K. J. Roberts, R. Docherty, M. Edmondson, R. Cairns, *Perkin Trans. 2* **1996**, 1527-1528.
- [203] J. Janczak, *Pol. J. Chem.* **2000**, 74, 157.
- [204] J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.* **1935**, 615-621.
- [205] M. K. Engel, *Kawamura Rikagaku Kenkyusho Hokoku* **1997**, 11-54.
- [206] Y. Iyechika, K. Yakushi, I. Ikemoto, H. Kuroda, *Acta Crystallogr. B* **1982**, 38, 766-770.
- [207] P. M. Burnham, M. J. Cook, L. A. Gerrard, M. J. Heeney, D. L. Hughes, *Chem. Commun.* **2003**.
- [208] H. Kietai, *Monatsh. Chem.* **1974**, 105, 405-418.
- [209] J. Guilleme, D. González-Rodríguez, T. Torres, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 3506-3509.
- [210] A. S. Paton, G. E. Morse, A. J. Lough, T. P. Bender, *CrystEngComm* **2011**, 13, 914-919.
- [211] A. S. Paton, G. E. Morse, D. Castelino, T. P. Bender, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 2531-2536.
- [212] N. Kobayashi, H. Miwa, V. N. Nemykin, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8007-8020.
- [213] M. Liebold, *laufende Masterarbeit*, Philipps-Universität (Marburg),
- [214] P. Matlaba, T. Nyokong, *Polyhedron* **2002**, 21, 2463-2472.
- [215] L. Porrès, A. Holland, L.-O. Pålsson, A. Monkman, C. Kemp, A. Beeby, *J. Fluoresc.* **2006**, 16, 267-273.
- [216] J. Ahrens, *Messung der absoluten Fluoreszenzquantenausbeute*, TU Braunschweig, AG Bröring (Braunschweig), **2011**.
- [217] Z. Zhao, C.-T. Poon, W.-K. Wong, W.-Y. Wong, H.-L. Tam, K.-W. Cheah, T. Xie, D. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2008, 119-128.
- [218] W. Chidawanyika, A. Ogunsipe, T. Nyokong, *New J. Chem.* **2007**, 31, 377-384.
- [219] B. del Rey, U. Keller, T. Torres, G. Rojo, F. Agulló-López, S. Nonell, C. Martí, S. Brasselet, I. Ledoux, J. Zyss, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12808-12817.
- [220] V. Novakova, M. Miletin, K. Kopecky, Š. Franzová, P. Zimcik, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 2011, 5879-5886.

- [221] P. Zimcik, E. H. Mørkved, T. Andreassen, J. Lenco, V. Novakova, *Polyhedron* **2008**, *27*, 1368-1374.
- [222] C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 5048-5051.
- [223] T. Yoshida, J. Zhang, D. Komatsu, S. Sawatani, H. Minoura, T. Pauporté, D. Lincot, T. Oekermann, D. Schlettwein, H. Tada, D. Wöhrle, K. Funabiki, M. Matsui, H. Miura, H. Yanagi, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 17-43.
- [224] H. P. Boehm, M. Herrmann, *Z. anorg. allg. Chem.* **1967**, *352*, 156-167.
- [225] R. Flaig-Baumann, M. Herrmann, H. P. Boehm, *Z. anorg. allg. Chem.* **1970**, *372*, 296-307.
- [226] M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8981-8987.
- [227] I. Bruder, *Bereitstellung der TiO₂-Substrate, Fertigstellung und Messung der TiO₂-DSSCs*, Fa. BASF (Ludwigshafen), **2012**.
- [228] A. R. Monahan, J. A. Brado, A. F. DeLuca, *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 446-449.
- [229] E. Palomares, J. N. Clifford, S. A. Haque, T. Lutz, J. R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *125*, 475-482.
- [230] S. T. Tan, B. J. Chen, X. W. Sun, W. J. Fan, H. S. Kwok, X. H. Zhang, S. J. Chua, *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 013505.
- [231] M. Beu, *Herstellung der ZnO-Substrate, Fertigung und Vermessung der ZnO-DSSCs*, Institut für angewandte Physik, Justus-Liebig-Universität Gießen, AG Schlettwein (Gießen), **2011**.
- [232] W. L. Armarego, D. D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals, Vol. 4*, Elsevier, Burlington, **1996**.
- [233] S. A. Mikhaleiko, L. I. Solov'eva, E. A. Luk'yanets, *J. Gen. Chem. USSR* **1991**, *61*, 996-1003.
- [234] C.-n. Xia, H.-b. Li, F. Iiu, W.-x. Hu, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2008**, *18*, 6553-6557.
- [235] J. Sundermeyer, K. Rufanov, A. Petrov, M. Elfferding, M. Winkelstette, WO2009068000 **2010**.
- [236] S. W. Kwok, J. R. Fotsing, R. J. Fraser, V. O. Rodionov, V. V. Fokin, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4217-4219.
- [237] H. Zheng, R. McDonald, D. G. Hall, *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 5454-5460.
- [238] G. Boche, F. Heidenhain, W. Thiel, R. Eiben, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3167-3190.
- [239] U. Wannagat, H. Niederprüm, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1540-1547.
- [240] M. Schlosser, J. Hartmann, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 544-545. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 508-509.
- [241] G. N. Dolenko, O. K. Poleshchuk, B. A. Gostevskii, I. Latoshinska, M. Ostafin, *Russ. J. Coord. Chem.* **1999**, *25*, 744-747.
- [242] A. J. Blake, P. E. Collier, S. C. Dunn, W.-S. Li, P. Mountford, O. V. Shishkin, *Dalton Trans.* **1997**, 1549-1558.
- [243] J. Kipke, *Dissertation*, Philipps-Universität (Marburg), **2001**.
- [244] P. W. Dyer, V. C. Gibson, J. A. K. Howard, B. Whittle, C. Wilson, *Chem. Commun.* **1992**, 1666-1668.
- [245] U. Radius, J. Sundermeyer, H. Pritzkow, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1827-1835.
- [246] J. L. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837-838.
- [247] G. M. Sheldrick, *Shelxs-86*, Universität Göttingen, Göttingen, **1986**.
- [248] G. M. Sheldrick, *Shelxl-97*, Universität Göttingen, Göttingen, **1997**.
- [249] K. Brandenburg, *Diamond Ver. 3.0a*, Crystal Impact GbR, Bonn, **2005**.

- [250] A. L. Spek, *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, **2011**.